Lichtoptische, elektronenoptische und röntgenographische Untersuchungen an monomolekularen Schichtsystemen

INAUGURAL - DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Otto von Elsner

aus Wolfhagen

Marburg 1969

Kleinoffsetdruck: Görich & Weiershäuser, Marburg

Lichtoptische, elektronenoptische und röntgenographische Untersuchungen an monomolekularen Schichtsystemen

INAUGURAL - DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Otto von Elsner

aus Wolfhagen

Marburg 1969

Kleinoffsetdruck: Görich & Weiershäuser, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am 25. 6. 1969

Tag der mündlichen Prüfung am 2. 7. 1969

Berichterstatter: Prof. Dr. H. Kuhn

Mitberichterstatter: Prof. Dr. F. H. Müller

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1965 bis 1969 im Institut für Physikalische Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn. Einige Untersuchungen wurden an anderen Instituten der Universität Marburg durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt allen, die diese Untersuchungen in ihrem Institut förderten: dem Leiter des Instituts für Physikalische Biologie und Elektronenmikroskopie der Universität Marburg, Herrn Professor Dr. W. Vogell, der für die elektronenoptischen Untersuchungen ein Elektronenmikroskop zur Verfügung stellte und durch sein persönliches Interesse diese Untersuchungen förderte, sowie Fräulein E. Ritt und Fräulein S. Kraut für ihre Hilfe bei der Bedienung des Elektronenmikroskops; dem Leiter des Instituts für Mineralogie der Philipps-Universität, Herrn Professor Dr. E. Hellner und seinem Mitarbeiter, Herrn Dr. Th. Hinrichsen für die Hilfe bei den Röntgenstrukturuntersuchungen; Herrn Dr. G. Stork und Herrn Dr. H. Jung, Institut für Anorganische Chemie der Philipps-Universität, Lehrstuhl für Analytische Chemie, für Hilfe und Anregungen bei den Röntgenfluoreszenzuntersuchungen.

Weiter fühle ich mich einigen Institutskollegen zu besonderem Dank verpflichtet: Herrn Diplom-Physiker H. Bücher für seine Hilfe bei der Lösung apparativer Probleme, Herrn Dr. M. Fleck und Herrn H. Meyer für das Aufstellen eines Rechenprogramms zur Ermittlung der in Kapitel 2.2. berechneten Kurven und Herrn Dr. D. Möbius für anregende Diskussionen.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Hans Kuhn, danke ich für seine stete Förderung dieser Arbeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534905_0025

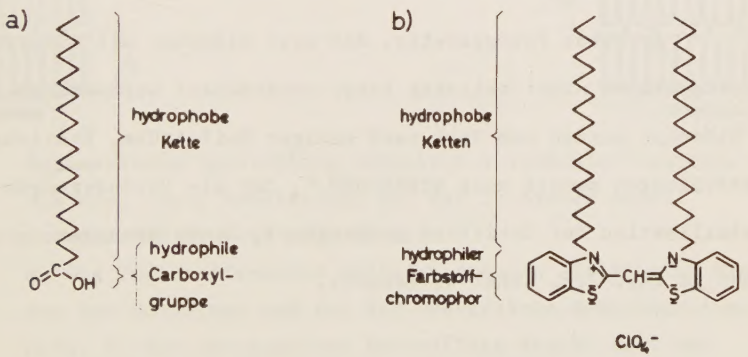
Inhaltsübersicht

Kapitel		Seite
1.	Einleitung	7
2.	Lichtoptische Untersuchungen	11
2.1.	Absorptionsänderung einer Farbstoff-Arachinsäure Mischschicht durch Darüberlagern reiner Arachinsäureschichten	11
2.1.1.	Herstellung und Aufbau von Schichtsystemen	11
2.1.2.	Experimentelle Ergebnisse	18
2.2.	Abstandhalterung von einem Farbstoff zu einem Spiegel mit Hilfe von Aluminiumoxid	34
2.2.1.	Herstellung und Aufbau der Proben, Meßanordnung	34
2.2.2.	Experimentelle Ergebnisse	39
2.3.	Untersuchung der Schichten mit dem Polarisationsmikroskop, mit dem Phasenkontrastmikroskop und mit dem Dunkelfeldmikroskop	44
2.3.1.	Aufbau der Proben, makroskopische Beobachtung, Beschreibung der mikroskopischen Untersuchungsmethoden	44
2.3.2.	Ergebnisse	50
3.	Elektronenoptische Untersuchungen	52
3.1.	Herstellung und Aufbau der Proben	52
3.2.	Schichtgrenzen von Arachinsäureschichten, Informationsspeicherung	55
3.3.	Untersuchung der Alterung der Schichten	58
4.	Röntgenographische Untersuchungen	60
4.1.	Röntgenstrukturuntersuchung nach BRAGG	60
4.1.1.	Umordnung von Schichtsystemen aus Arachinsäure	62

Kapitel		Seite
4.1.2.	Untersuchung einer gealterten Probe	63
4.2.	Röntgenfluoreszenzuntersuchung	66
4.2.1.	Aufbau der Proben	66
4.2.2.	Ergebnisse	68
5.	Untersuchung der Mischbarkeit oberflächenaktiver Substanzen in monomolekularen Filmen	71
5.1.	Untersuchung mit Hilfe von Schubflächenisothermen	71
5.1.1.	Allgemeines, Meßanordnung	71
5.1.2.	Ergebnisse	72
5.2.	Untersuchung mit Hilfe des Elektronenmikroskops	76
5.2.1.	Herstellung der Proben	76
5.2.2.	Ergebnisse	77
6.	Anhang	79
7.	Zusammenfassung	81
8.	Literaturverzeichnis	83

1. Einleitung

1.1. Eine bereits von POCKELS [1] (1891) benutzte Versuchsanordnung wurde von LANGMUIR [2] (1916) und HARKINS [3] (1917) zur Untersuchung von Phasengrenzflächen verwandt. LANGMUIR und BLODGETT [4] entwickelten hieraus eine Technik, die es gestattet, monomolekulare Fettsäurefilme von einer Wasseroberfläche auf feste Unterlagen zu übertragen. Durch wiederholtes Übertragen solcher monomolekularer Filme sind mit dieser Technik bereits Schichtsysteme hergestellt worden, die aus mehr als 3 000 übereinandergelagerten Einzelschichten bestehen [5]. Mit dem Ziel, Farbstoffmoleküle in vorherbestimmter Weise in monomolekulare Schichtsysteme einzubauen, wurden an Stelle monomolekularer Filme aus Fettsäure, solche aus Fettsäure und einem Farbstoff, z. B. aus Arachinsäure (Figur 1a) und Farbstoff I [6] (Fig. 1b) hergestellt [7].



Arachinsäure Farbstoff I

Fig. 1: Die in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten filmbildenden Substanzen.
a) Arachinsäure: $CH_3-(CH_2)_{18}-COOH$
b) Farbstoff I: N,N'-Distearyl-thiacyanin-perchlorat.
Als Farbstoff I -Anion wurde statt des Perchlorats auch das Jodid verwendet. Die Eigenschaften der monomolekularen Filme und Schichtsysteme werden dadurch nicht beeinflußt.

Dieser Farbstoff besteht aus einem hydrophilen Chromophor und zwei hydrophoben aliphatischen Ketten, die etwa die gleiche Länge, wie die Arachinsäure besitzen. Der Farbstoff wird in eine monomolekulare Schicht eingebaut nach dem Schema der Fig. 2. Auf diese Weise gelang es, Schichtsysteme aufzubauen, in denen die Farbstoffmoleküle definierte Abstände von wenigen Å von einer Unterlage oder Grenzfläche besitzen (Fig. 3a), oder verschiedene Farbstoffe sehr kleine Abstände voneinander besitzen (Fig. 3b) [7].

1.2. Lichtoptische Untersuchungen an solchen monomolekularen Schichten werden in Kapitel 2. gemacht. In Kap. 2.1. dienen monomolekulare Arachinsäureschichten [+] als Abstandhalter zwischen farbstoffhaltigen Mischschichten, in Kap. 2.2. wird amorphes Aluminiumoxid, das durch anodische Oxydation von Aluminium erhalten wurde, als Abstandhalter zwischen einer reflektierenden Aluminiumschicht und der farbstoffhaltigen Mischschicht verwendet.

Es wurde festgestellt, daß sich Gläschen mit aufgezogenen Schichtsystemen nicht beliebig lange unverändert aufbewahren lassen. Die Gläschen werden zum Teil nach einiger Zeit trübe. Ähnliche Feststellungen machte auch STENHAGEN [8], der die Veränderungen auf Kristallisation der Schichten zurückführt. Diese Veränderungen werden in Kap. 2.3. näher untersucht.

[+] Der Einfachheit halber ist hier und im folgenden stets von Arachinsäurefilmen und -schichten die Rede, obwohl diese Schichten - abhängig vom pH-Wert und dem Kation des Bades, von dem sie aufgezogen wurden (vgl. Kap. 4.2.) - zu einem Teil aus dem Salz der Fettsäure (z. B. Cadmiumarachidat) bestehen.

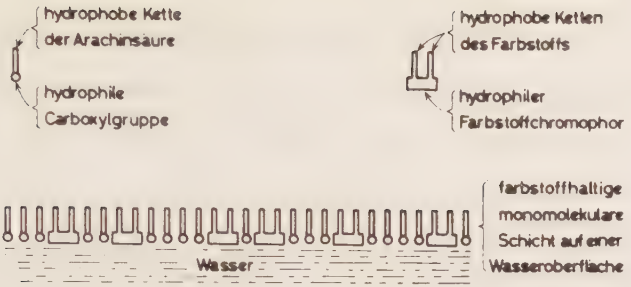


Fig. 2: Schematische Darstellung eines aus Farbstoff I und Arachinsäure bestehenden monomolekularen Films auf einer Wasseroberfläche. In der Darstellung beträgt das molare Verhältnis von Farbstoff zu Arachinsäure etwa 1 : 3.

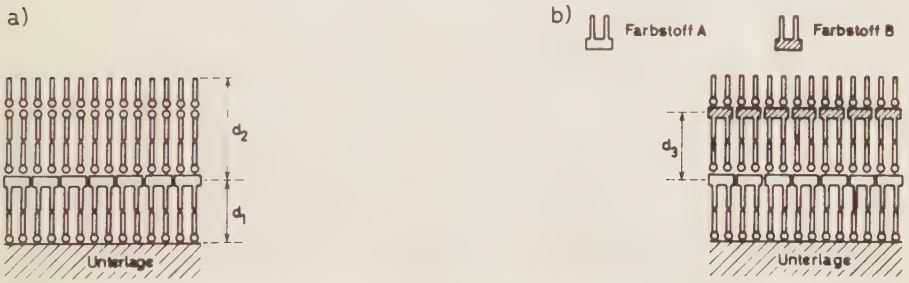


Fig. 3: Schematische Darstellung definiert aufgebauter Schichtsysteme, deren Herstellung mit der in dieser Arbeit verwendeten Technik möglich ist.
a) Die Farbstoffschicht befindet sich in definiertem Abstand von der Unterlage und von der Grenzfläche Schichtsystem-Luft. In der gezeichneten Darstellung ergibt sich bei Verwendung von Arachinsäure (Schichtdicke = 27,5 Å) für den Abstand des Farbstoffs von der Unterlage: d_1 = 55 Å. Für den Abstand des Farbstoffs von der Grenzfläche Schichtsystem-Luft ergibt sich: d_2 = 72,5 Å.
b) Die beiden Farbstoffe A und B befinden sich in definiertem Abstand voneinander. In der gezeichneten Darstellung ergibt sich bei Verwendung von Arachinsäure für den Abstand des Farbstoffs A von Farbstoff B: d_3 = 58 Å.

1.3. In Kap. 3.1. wird elektronenmikroskopisch untersucht, inwieweit sich die monomolekularen Schichten bzw. Schichtsysteme zur zweidimensionalen Informationsspeicherung auf kleinstem Raum verwenden lassen. In Kap. 3.3. wird mit dem Elektronenmikroskop, analog zu den lichtmikroskopischen Untersuchungen in Kap. 2.3., untersucht, in welcher Weise sich die Schichtsysteme mit der Zeit verändern.

1.4. Da sich durch die mikroskopischen Untersuchungen an gealterten Proben keine Kristallbildung nachweisen ließ, wurden einige Gläschen mit Hilfe der Röntgenstrukturuntersuchung nach BRAGG [9] untersucht. Es wurde versucht, diese Methode auch zur Untersuchung von Umordnungen heranzuziehen, die die Schichten nach dem Aufziehen erleiden (Kap. 4.1.).

Die Eigenschaften der monomolekularen Arachinsäureschichten und der aus diesen Schichten aufgebauten Schichtsysteme hängen stark von dem pH-Wert des Bades ab, von dem die monomolekularen Filme auf die Schichtunterlage übertragen werden (vgl. Anmerkung auf Seite 8). Der Salzgehalt der Schichten in Abhängigkeit vom pH-Wert des Bades wird mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse untersucht (Kap. 4.2.).

1.5. Besteht eine monomolekulare Schicht aus mehreren Komponenten, so ist es einerseits möglich, daß diese Komponenten eine monomolekulare Schicht bilden, die aus einer einzigen, homogen gemischten Phase besteht, andererseits können diese Komponenten in der Mischschicht auch nebeneinander, als getrennte Phasen vorliegen [10]. In Kap. 5. wird die Mischbarkeit eines Cyaninfarbstoffs und eines Merocyaninfarbstoffs mit Arachinsäure in monomolekularen Mischfilmen untersucht.

2. Lichtoptische Untersuchungen

2.1. Absorptionsänderung einer Farbstoff-Arachinsäure Mischschicht durch Darüberlagern reiner Arachinsäureschichten

2.1.1. Herstellung und Aufbau von Schichtsystemen

Von LANGMUIR und BLODGETT [4] wurde gezeigt, daß Schichtsysteme aus monomolekularen Fettsäureschichten aufgebaut werden können, indem man die Einzelschichten nacheinander von einer Badoberfläche auf eine feste Unterlage überträgt.

Der Trog (Fig. 4) besteht aus Plexiglas von 8 mm Wandstärke. Die Innenmaße betragen 500 · 300 · 80 mm³ (Länge · Breite ·

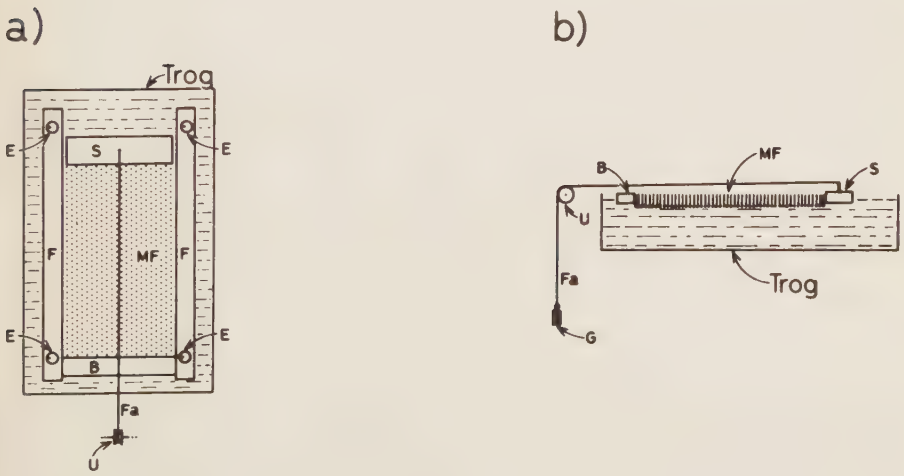


Fig. 4: Schematische Darstellung des Troges
a) Aufsicht
b) von der Seite (im Schnitt)

B	Barriere	G	Gewicht
E	Exzenterschrauben	MF	Monomolekularer Film
F	Führungsschienen	S	Schwimmer
Fa	Faden	U	Umlenkrolle

Höhe). Da nur die Innenflächen des Troges mit Wasser in Berührung stehen, biegen sich die Trogwände wegen des hydrostatischen Drucks des Wassers mit der Zeit nach außen. Zur genauen Führung des Schwimmers sind deshalb zwei Führungsschienen (F) aus Polypropylen in den Trog eingebaut. Da die Schienen auf beiden Seiten mit Wasser in Berührung stehen, können sie sich nicht durchbiegen. Die Schienen werden mit Hilfe von Exzenterschrauben (E) justiert, so daß der Schwimmer stets dicht mit den Schienen abschließt, sich aber trotzdem noch leichtgängig zwischen den Schienen bewegen kann. Der Schwimmer (S) besteht ebenfalls aus Polypropylen. Die Dichte des Polypropylens liegt wenig unter eins, so daß die Oberkante des Schwimmers etwa 0,5 mm über der Wasseroberfläche liegt. Auf dem Schwimmer ist ein Magnet befestigt. Mit Hilfe eines zweiten Magneten kann der Schwimmer berührungslos bewegt werden. Der Trog wird mit einer $5 \cdot 10^{-4}$ molaren Lösung von Cadmiumchlorid ($CdCl_2 \cdot 2\frac{1}{2}\ H_2O$ p. a., Firma Riedel de Haën, Seelze-Hannover) in bidestilliertem Wasser bis zur Oberkante der Polypropylenschienen (Wassertiefe etwa 60 mm) gefüllt. Der pH-Wert des Bades wird mit einer geeichten Glaselektrode mit Thalamidfüllung (Typ U, Nr. 9251/21, innerer Nullpunkt pH 7, Firma Schott und Gen., Mainz) gemessen und mit 0,1 normaler Natronlauge (Titrisol, Firma E. Merck, Darmstadt) oder 0,1 normaler Salzsäure (Titrisol) auf einen pH-Wert von 5,4 ± 0,05 eingestellt (Anzeigegerät: Transistorisiertes pH-Meter mit Eingangswiderstand $>10^{12}$ Ohm, Firma Knick, Berlin). Die Messung des pH-Wertes ist wegen der niedrigen Ionenkonzentration und der damit verbundenen geringen Pufferkapazität des Bades nur bedingt genau. Der Kohlensäuregehalt der Luft [37], besonders beim Betrieb des Gas-Durchlauferhitzers im Labor, ließ den pH-Wert über Nacht immer wieder auf einen niedrigeren Wert absinken, so daß täglich einige Tropfen der verdünnten Natronlauge in das Bad gegeben

werden mußten. Dadurch erhält man langsam eine schwache Bicarbonat-Pufferlösung. Um deren Konzentration niedrig zu halten, wurde der Troginhalt alle zwei Wochen erneuert.

Die Reinigung der Badoberfläche erfolgt durch Absaugen: Im Abstand von etwa einem Millimeter über der Wasseroberfläche sind vor und hinter der Barriere je vier Absaugspitzen angebracht, die mit einer Wasserstrahlpumpe über einen Dreiwegehahn verbunden sind. Das Niveau der Badoberfläche muß auf mindestens ± 1 mm konstant gehalten werden, damit die Absaugvorrichtung befriedigend arbeitet.

Der Schub, unter dem der monomolekulare Film (MF) gehalten wird, wird nach SHER und CHANLEY [11] erzeugt: Der Schwimmer wird mit einem Faden (Fa) über eine Umlenkrolle (U) von einem Schubgewicht (G) gezogen (Fig. 4b). Die Umlenkrolle besteht aus einem Kapillarrohr, das auf einem V2A-Draht läuft. Zur Führung des Fadens ist das Kapillarrohr gerillt. Der Schub wurde nach einem von WILHELMY [12] vorgeschlagenen Prinzip mit einer von BÜCHER [13] beschriebenen Apparatur gemessen. Hierbei wird ein an einer Waage hängendes, rechteckiges Stück Filtrierpapier bestimmter Größe etwa zur Hälfte in die Badflüssigkeit getaucht. Das Filtrierpapier übt - abgesehen von seinem Eigengewicht - auf die Waage eine Kraft aus, die der Oberflächenspannung der Flüssigkeitsoberfläche proportional ist. Die hier verwendete Waage besteht aus einem Differentialtransformator [9] als Meßwertnehmer, dem dazugehörigen elektronischen Verstärker und einem in dyn/cm geeichten Anzeigeinstrument.

Die monomolekulare Fettsäureschicht auf der Badoberfläche wird durch Spreiten einer $5 \cdot 10^{-3}$ molaren Lösung von Arachinsäure

in bidestilliertem Chloroform [+] hergestellt. Das Spreiten geschieht durch langsames Auftropfen der Chloroformlösung auf die Badoberfläche. Das Chloroform verdampft innerhalb von drei Minuten völlig [14].
Die farbstoffhaltigen Mischschichten werden - in gleicher Weise, wie die reinen Arachinsäureschichten - durch Spreiten einer etwa 10^{-3} molaren Chloroformlösung von Arachinsäure und Farbstoff, beide in einem bestimmten molaren Verhältnis zueinander, hergestellt.

Das Übertragen der monomolekularen Schichten auf die feste Unterlage geschieht durch Ein- und Austauchen der gereinigten Träger durch die Badoberfläche. Ist die Oberfläche des Trägers vor dem erstmaligen Eintauchen hydrophil (z. B. gereinigte Objektträger aus Glas oder Quarz, Aluminiumoxid [++]) - erkennbar am nach oben gekrümmten Meniskus der Badoberfläche (Fig. 5,1 und Fig. 5,2) - so zieht beim Eintauchen des Trägers (Fig. 5,1) noch keine Schicht auf. Die erste Schicht wird beim Austauchen aufgezogen (Fig. 5,2). Nach dem Austauchen ist die Probe hydrophob, da die endständigen Methylgruppen der aliphatischen Fettsäureketten an der Oberfläche des Systems liegen. Ist die Oberfläche des Trägers vor dem Aufziehen hydrophob (z. B. Gläschen, das bereits mit Arachinsäure beschichtet war, entsprechend Fig. 5,2 nach dem Austauchen; lackiertes Gläschen; Polyesterfolie; aufgedampfte Gold- oder Silberschichten) - beim Eintauchen

---

[+] Dem bidestillierten Chloroform wurde sofort nach dem Destillieren etwa 3 % Äthanol als Stabilisator zugegeben, um das bei der Zersetzung des Chloroforms entstehende, sehr reaktive Phosgen zu binden.

[++] Saubere, z. B. frisch aufgedampfte, Metalloberflächen sind hydrophob. Die Oberfläche von aufgedampftem Aluminium ist jedoch hydrophil, da sich das Aluminium an der Luft sofort mit einer dünnen Haut von hydrophilem Aluminiumoxid (Al_2O_3) überzieht.

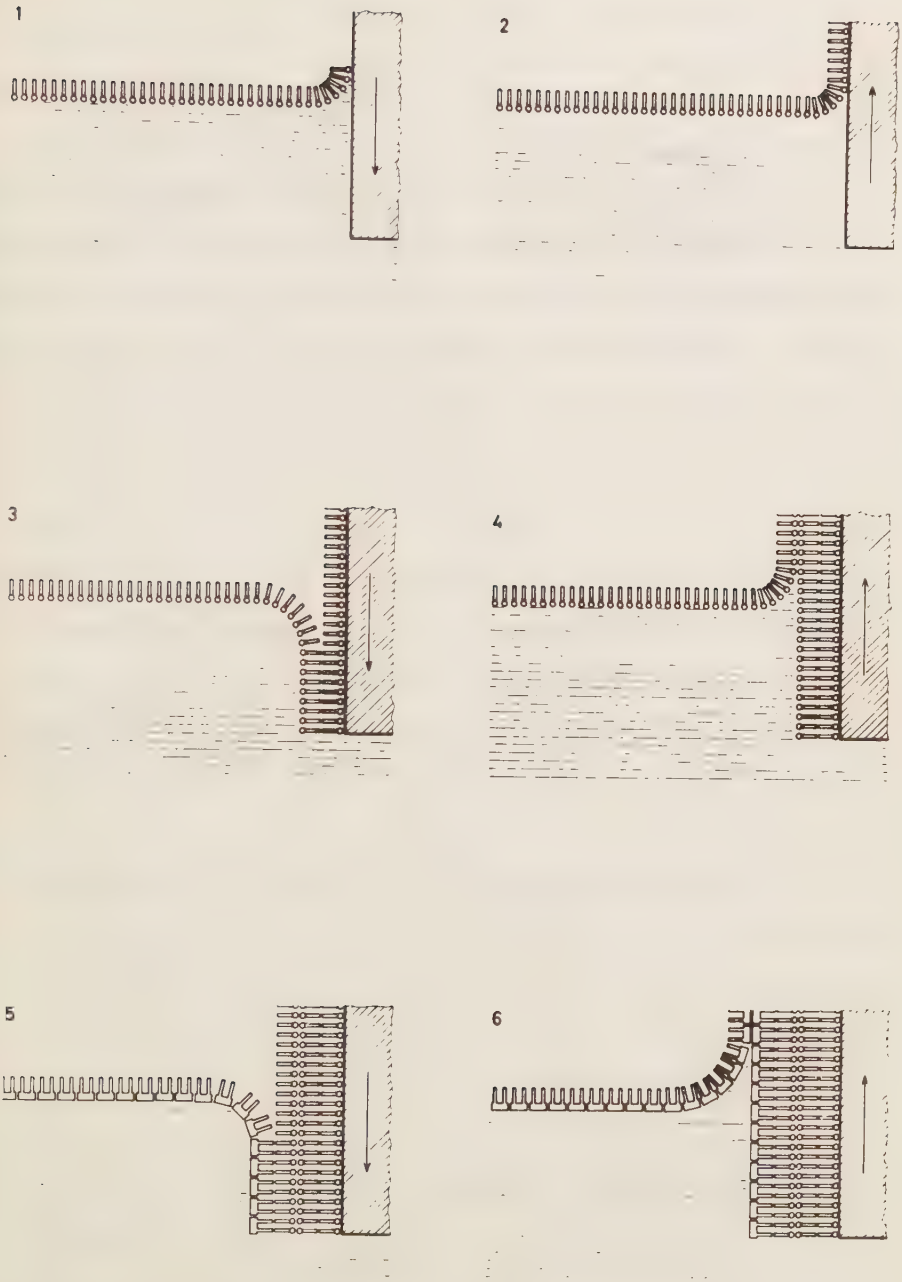


Fig. 5: Schrittweises Übertragen monomolekularer Filme vom Bad auf eine feste Unterlage. Erläuterung im Text.

am nach unten gekrümmten Meniskus erkennbar (Fig. 5,3) - so zieht beim Ein- und Austauchen (Fig. 5,3 bzw. Fig. 5,4) je eine Schicht auf (Doppelschicht, die hydrophilen Gruppen sind, ähnlich wie im Fettsäurekristall, einander zugekehrt). Man erhält so nach dem Austauchen auf ursprünglich hydrophoben Trägern ein Schichtsystem mit gerader Anzahl von monomolekularen Schichten. Durch wiederholtes Ein- und Austauchen lassen sich Schichtsysteme aus nahezu beliebig vielen Einzelschichten aufbauen. Das aufgezogene Schichtsystem befindet sich normalerweise immer auf der Vorder- und Rückseite der Unterlage. Man erhält Träger, die nur auf einer Seite mit einem Schichtsystem bedeckt sind, indem man zwei Träger aufeinanderlegt und gemeinsam taucht. Zwischen den Trägern zieht dann keine Schicht auf. Reine Farbstoffilme und farbstoffhaltige Arachinsäurefilme werden wie reine Arachinsäurefilme aufgezogen (Fig. 5,5 und Fig. 5,6). Durch das Übertragen des Films vom Bad auf den Träger wird die Fläche des Films auf der Badoberfläche kleiner. Dies erkennt man daran, daß sich der Schwimmer während des Aufziehens nach vorn bewegt, wobei sich die Umlenkrolle langsam dreht.

Das Trägermaterial für die Schichtsysteme ist maschinengezogenes Flachglas, das geschnitten als Objektträger für die Mikroskopie in den Handel kommt (Hersteller: Glashütte Löhnberg des Glaswerks Wertheim). Es werden sogenannte Viertelobjektträger von der Größe ½ Zoll · 1½ Zoll ≈ 12 · 38 mm² und einer Dicke von etwa 1,2 mm verwendet.

Die Reinigung der Gläschen erfolgt mit einer Ultraschallapparatur (Typ GTM 30/250-5, Firma Dr. Lehfeld und Co., Heppenheim a. d. Bergstraße) für Uhrmacher mit einer stark alkalischen, oberflächenaktiven Reinigungslösung (Ultrax 7-a, Dr. Lehfeld und Co.). Die Lösung wird mit einem Tauchsieder zum Kochen gebracht. Dann

werden die Objektträger in einem V2A-Ständer in die mit der Reinigungslösung gefüllte Schwingwanne (Typ SW 2, Dr. Lehfeld und Co.) von zwei Liter Inhalt gestellt und etwa zwanzig Minuten mit Ultraschall behandelt. Die Gläschen werden herausgenommen und in einer zweiten, gleichen Apparatur ebenfalls zwanzig Minuten in bidestilliertem Wasser mit Ultraschall behandelt. Die Gläschen werden dann mit einem scharfen Strahl bidestillierten Wassers abgespült und mit einem Fön getrocknet. Die so gereinigten Gläschen sind hydrophil.
Zur weiteren Verwendung werden sie durch Aufziehen von fünf Arachinsäureschichten hydrophobiert.

2.1.2. Experimentelle Ergebnisse

Fig. 6a zeigt die gemessene Absorption A_G einer Probe in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Fig. 6b zeigt den Aufbau der Probe schematisch. Die Absorptionskurve zeigt zwei Maxima. Wie WIEGAND [38] nachweist, rührt das Maximum bei 432,5 nm von der Absorption des Monomeren des Farbstoffs, das Maximum bei 407,5 nm von der Absorption des Dimeren des Farbstoffs her. Es zeigte sich, daß die Absorption der Probe im Absorptionsbereich des Farbstoffs davon abhängt, wieviele nicht absorbierende Arachinsäureschichten über der Mischschicht aufgezogen worden sind. Fig. 7, Kurve I und Fig. 7, Kurve II zeigen das Ergebnis der genauen experimentellen Untersuchung der Änderung dieser gemessenen Absorption in Abhängigkeit von der Zahl der reinen Arachinsäure-Deckschichten, die über der Doppelschicht aus Farbstoff I und Arachinsäure aufgezogen wurden. Das Absorptionsmaximum der Monomerenbande wird in anderer Weise geschwächt, als das Absorptionsmaximum der Dimerenbande. Wenn die optische Dicke der aufgebrachten Schichten $\lambda/2$ war, wurde praktisch die gleiche Transmission erhalten, wie ohne diese Arachinsäure-Deckschichten. Der geringfügige Unterschied der Absorption bei einander entsprechenden Kurvenpunkten (z. B. in Fig. 7, Kurve II, der Kurvenpunkte für 0 und für 48 Deckschichten) beruht auf der Zerstörung des Farbstoffs durch das Meßlicht.

Die Absorption eines Schichtsystems, das aus reinen Arachinsäureschichten und aus mehreren Mischschichten besteht, ist von der Aufeinanderfolge der absorbierenden und der nicht absorbierenden Schichten im zu untersuchenden Schichtsystem abhängig. Das zeigen Fig. 8a und Fig. 9a. In den beiden Figuren entspricht sich jeweils die Anzahl der aufgezogenen Schichten, die Aufeinanderfolge von reinen Arachinsäureschichten und von Mischschichten ist

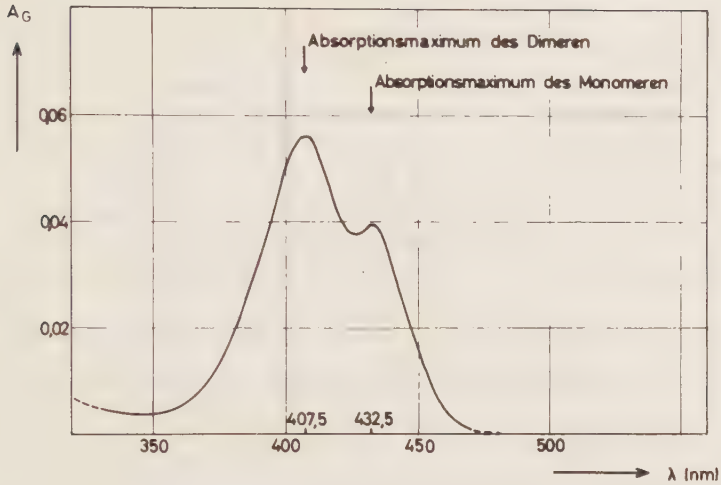


Fig. 6a: Gemessene Absorption A_G einer Farbstoff I -haltigen Doppelschicht in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ. Das molare Verhältnis von Farbstoff I zu Arachinsäure in der farbstoffhaltigen Doppelschicht beträgt 1 : 10.

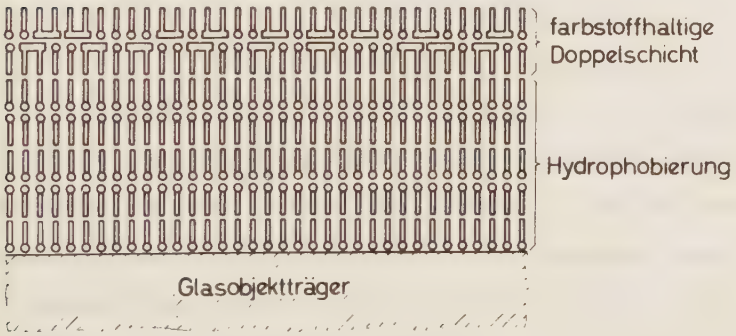


Fig. 6b: Aufbau der in Fig. 6a gemessenen Probe, schematisch. Zur Veranschaulichung ist die farbstoffhaltige Doppelschicht mit einer höheren Farbstoffkonzentration eingezeichnet, als es einem molarer Verhältnis von Farbstoff zu Arachinsäure von 1 : 10 entspräche. Der Glasobjektträger ist auf beiden Seiten mit der gleichen, in dieser Figur nur auf einer Seite des Glasobjektträgers dargestellten, Schichtanordnung bedeckt.

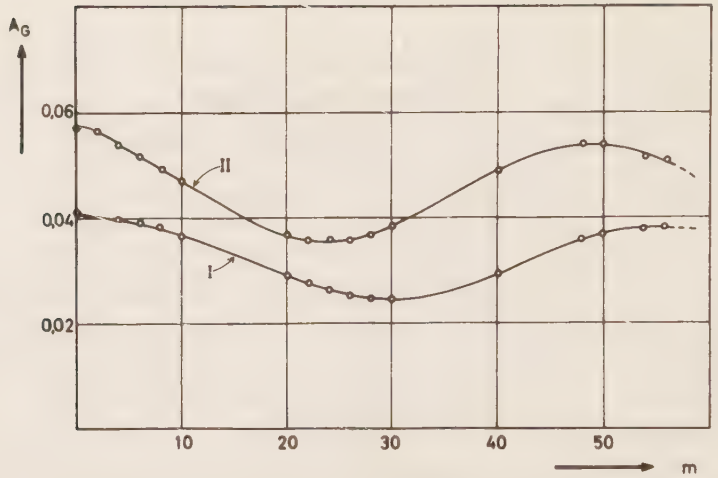


Fig. 7: Gemessene Absorption A_G einer Farbstoff I-haltigen Doppelschicht (Aufbau wie in Fig. 6b) in Abhängigkeit von der Anzahl m der über dieser Doppelschicht aufgezogenen Arachinsäure-Deckschichten.
Kurve I: Gemessen bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums des Monomeren: $\lambda_I = 432{,}5$ nm.
Kurve II: Gemessen bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums des Dimeren: $\lambda_{II} = 407{,}5$ nm.

jedoch unterschiedlich. Fig. 8b und Fig. 9b zeigen den Aufbau der Schichtsysteme schematisch. Beide Systeme enthalten drei farbstoffhaltige Doppelschichten. Im Falle der Fig. 8 beträgt der gegenseitige Abstand dieser farbstoffhaltigen Doppelschichten jeweils $\lambda/4$ voneinander, in Fig. 9 ist der Abstand jeweils $\lambda/2$. Bei einer Brechzahl der Schichten von $n = 1{,}52$ [+] und einer Schichtdicke von $d = 27{,}5$ Å pro Einfachschicht ergibt sich im Absorptionsmaximum des Farbstoffs für

---

[+] Nach FLECK [15] sind die Schichten doppelbrechend: Die Brechzahl für den ordentlichen Strahl beträgt $n_o = 1{,}522$ und die Brechzahl für den außerordentlichen Strahl beträgt $n_{ao} = 1{,}529$. Hier wurde ein abgerundeter Wert angenommen.

λ_{max} = 407,5 nm = 4 075 Å als optische Dicke n·d einer $\lambda/4$-Schicht eine Schichtdicke von 669 Å entsprechend 24,8 Einzelschichten. Es zeigt sich, daß die gemessene Absorption A_G einer farbstoffhaltigen Doppelschicht am stärksten sinkt, wenn die Deckschichten die Dicke $\lambda/4$ oder die Dicke eines ungeraden Vielfachen von $\lambda/4$ haben. Beträgt die optische Dicke der Deckschichten $\lambda/2$, so ist ihr Einfluß auf die Absorption des Systems minimal: In Fig. 8b besteht in den Systemen c und d das untersuchte Schichtsystem aus jeweils zwei farbstoffhaltigen Schichten (F). Im Falle c ist die optische Dicke des Arachinsäure-Deckschichtensystems (A) über der einen Farbstoffschicht $\lambda/4$, über der anderen Farbstoffschicht 0. Im Falle d ist die optische Dicke des Deckschichtensystems über der einen farbstoffhaltigen Schicht ebenfalls $\lambda/4$, über der anderen farbstoffhaltigen Schicht $\lambda/2$. Da, wie oben gesagt, der Einfluß eines $\lambda/2$-Deckschichtensystems sehr gering ist, sollte man in den beiden Fällen c und d etwa die gleiche maximale Absorption erwarten. Fig. 8a zeigt, daß die Übereinstimmung der Kurven c und d gut ist.- In Fig. 9b unterscheidet sich der Aufbau der Systeme a bzw. d von den Systemen c bzw. f nur durch ein zusätzliches Arachinsäure-Deckschichtensystem der optischen Dicke $\lambda/2$. Die Absorptionskurven a und c bzw. d und f sollten daher übereinstimmen. Wie Fig. 9 zeigt, wird eine gute Übereinstimmung von Kurve a mit Kurve c und von Kurve d mit Kurve f gefunden.- Da die Werte für $\lambda/2$ bzw. $\lambda/4$ von der Wellenlänge abhängen, ist die optische Dicke eines Arachinsäure-Deckschichtensystems nur bei e i n e r Wellenlänge gleich $\lambda/4$ bzw. $\lambda/2$ (hier bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums λ_{max} = 407,5 nm). Bei zunehmendem Unterschied der Wellenlänge des Meßlichtes von der Wellenlänge des Absorptionsmaximums wird daher auch die Übereinstimmung zweier entsprechender Absorptionskurven, z. B. der Kurven d und f in Fig. 9a, schlechter. Da man die

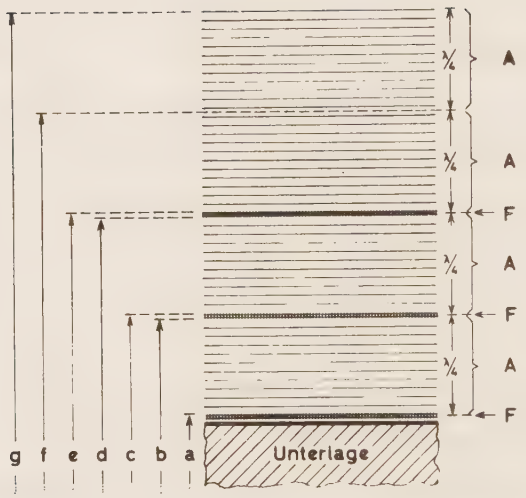


Fig. 8a: Gemessene Absorption A_G verschiedener Proben a bis g, in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ. Den Aufbau des jeweils gemessenen Schichtsystems zeigt Fig. 8b.

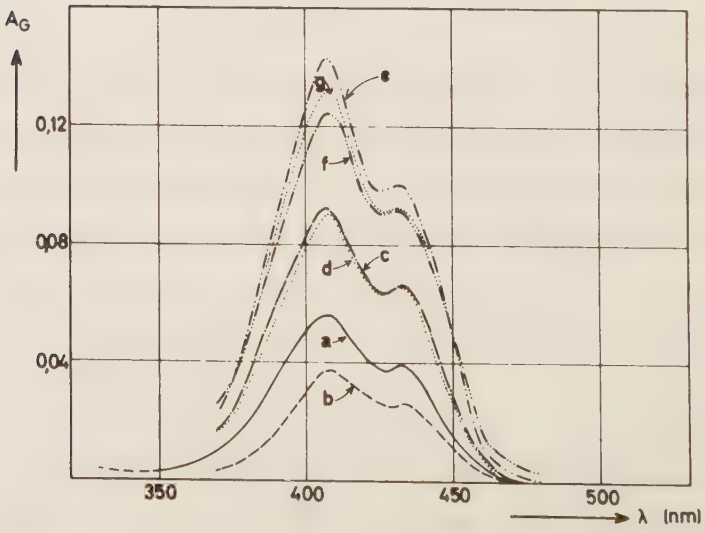


Fig. 8b: (Erläuterung siehe Seite 24)

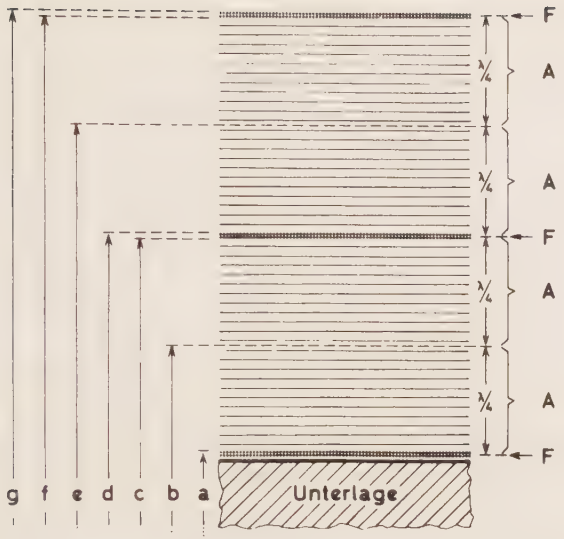


Fig. 9a: Gemessene Absorption A_G verschiedener Proben a bis g, in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ. Den Aufbau des jeweils gemessenen Schichtsystems zeigt Fig. 9b.

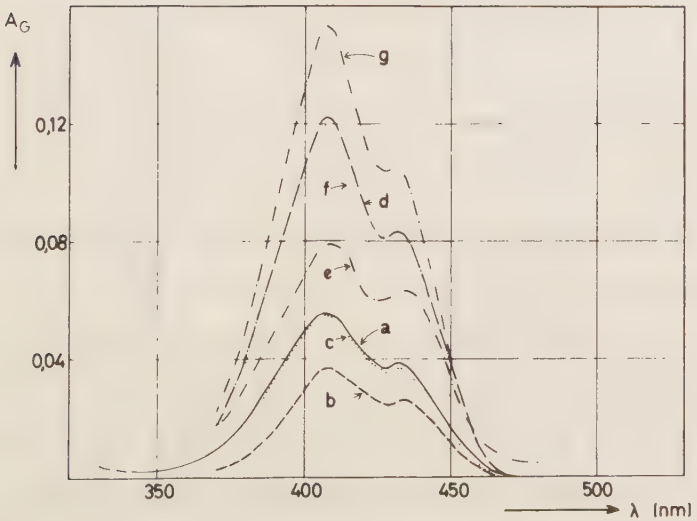


Fig. 9b: (Erläuterung siehe Seite 24)

Fig. 8b und Fig. 9b:

Schematischer Aufbau der in Fig. 8a bzw. Fig. 9a gemessenen Proben. Als Unterlage diente ein mit fünf Arachinsäureschichten hydrophobierter Glasobjektträger. Die eingezeichneten Schichtsysteme A, die aus farbstofffreien Arachinsäureschichten bestehen, haben bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums des Dimeren (λ= 407,5 nm) gerade die eingezeichnete optische Dicke $\lambda/4$. In der eingezeichneten farbstoffhaltigen Doppelschicht F beträgt das molare Verhältnis von Farbstoff I zu Arachinsäure 1 : 10. Die eingezeichnete Schichtanordnung befindet sich jeweils auf der Vorder- und auf der Rückseite der Unterlage. In Fig. 8 befindet sich zwischen zwei farbstoffhaltigen Doppelschichten F jeweils ein Arachinsäureschichtsystem A mit der optischen Dicke $\lambda/4$. In Fig. 9 beträgt die optische Dicke des zwischen zwei farbstoffhaltigen Doppelschichten befindlichen Arachinsäureschichtsystems $\lambda/2$.

farbstoffhaltige Mischschicht durch nachträgliches Aufziehen von nicht absorbierenden reinen Arachinsäureschichten in beliebige Abstände von der Grenzfläche Schichtsystem-Luft bringen kann, gestattet es diese Methode, durch Messen der Transmission d e n Abstand von der Grenzfläche zu bestimmen, bei dem die durchgehende und die an der Grenzfläche Schichtsystem-Luft reflektierte Welle gleiche bzw. entgegengesetzte Phase haben, sich also maximal verstärken bzw. maximal schwächen. Der Farbstoff befindet sich z. B. in Fig. 9a, Kurve b in der Nähe eines Intensitätsminimums, in Fig. 9a, Kurve c in der Nähe eines Intensitätsmaximums. Die hier beschriebene Beeinflussung der Absorption von Farbstoffschichten durch darübergelagerte Arachinsäureschichten ist in bisherigen Arbeiten nicht berücksichtigt worden.

Auf Grund dieser Messungen sind Überlegungen gemacht worden, die die Berechnung dieser Absorptionsänderung gestatten [6]. Man denkt

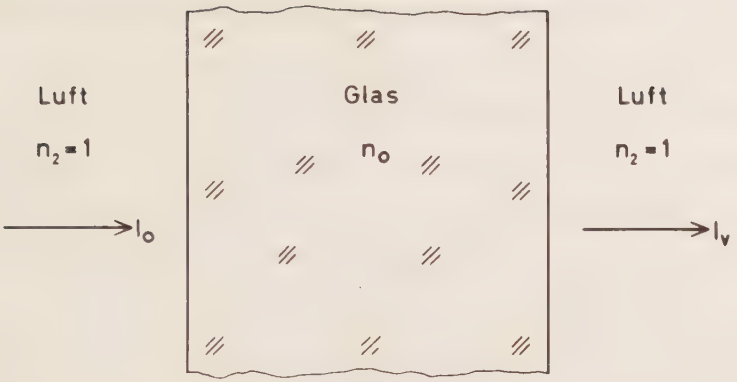


Fig. 10a: Vergleichsglas. Die Transmission des Vergleichsglases T_V ergibt sich als Quotient der durch das Vergleichsglas hindurchgehenden Intensität I_V und der Intensität des Meßlichtes vor dem Vergleichsglas I_O. Die Dicke des Vergleichsglases beträgt, ebenso wie die Dicke des Probenglases (Fig. 10b), etwa 1,2 mm.

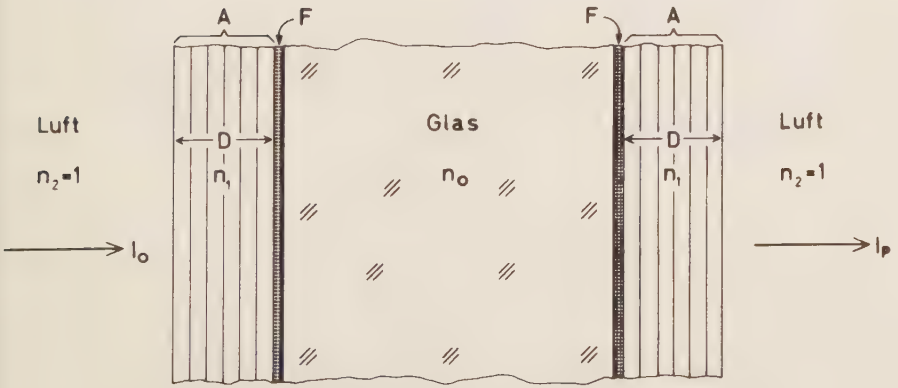


Fig. 10b: Probe. Schematischer Aufbau zur Berechnung der Absorptionsänderung, die durch das Aufziehen von Arachinsäure-Deckschichten über eine farbstoffhaltige Schicht hervorgerufen wird. Das Schichtsystem ist auf einen etwa 1,2 mm dicken Glasobjektträger aufgezogen worden.

sich einen mit fünf Arachinsäureschichten hydrophobierten Glasobjektträger (vgl. Kap. 2.1.1., Die Reinigung der Gläschen), auf den auf beiden Seiten eine lichtabsorbierende, farbstoffhaltige Schicht aufgezogen wurde. Die farbstoffhaltige Schicht ist eventuell noch auf beiden Seiten des Gläschens mit einer bestimmten Anzahl von reinen, nicht absorbierenden Arachinsäureschichten bedeckt. Die Transmission T_G einer solchen Probe (Fig. 10b), relativ zu einem Vergleichsglas (Fig. 10a) ergibt sich nach DREXHAGE [6] zu

$$T_G = \frac{I_P}{I_V} = \frac{1}{T_V} \cdot \frac{T^2}{1 - R^2} \quad . \tag{1}$$

Hierbei beträgt die Transmission des Vergleichsglases (Fig. 10a)

$$T_V = \frac{I_V}{I_0} \quad , \tag{1a}$$

und die Transmission der Probe (Fig. 10b)

$$T_P = \frac{I_P}{I_0} \quad . \tag{1b}$$

Die Transmission der Probe relativ zu einem Vergleichsglas ergibt sich als die gemessene Transmission

$$T_G = \frac{I_P}{I_V} \quad . \tag{1c}$$

Hierin bedeuten

I_0 Intensität des Meßlichtes vor dem Vergleichsglas, bzw. vor der Probe (Intensitäten jeweils von der Lichtquelle aus gesehen).

I_V Intensität des Meßlichtes hinter dem Vergleichsglas.

I_P Intensität des Meßlichtes hinter der Probe.

In Gleichung (1) ist

$$T = \frac{n_2}{n} \cdot \frac{d_{o1}^2 \cdot d_{12}^2}{1 + r_{1o}^2 \cdot r_{12}^2 - 2 r_{1o} r_{12} \cdot \cos(\varphi - \delta)} \quad . \qquad (2)$$

Hierin bedeuten

d_{o1} Durchlässigkeitsfaktor der Amplitude beim Durchtritt einer Lichtwelle durch die farbstoffhaltige Schicht

r_{1o} Reflexionsfaktor der Amplitude bei der Reflexion einer von den Arachinsäureschichten her auf die farbstoffhaltige Schicht fallenden Lichtwelle

δ Phasensprung der Lichtwelle an der Farbstoffschicht.

Weiterhin ist

$$\varphi = \frac{4\pi n d}{\lambda} \quad . \qquad (3)$$

Hierin ist λ die Wellenlänge des Meßlichtes und D die Dicke der Arachinsäure-Deckschichten (vgl. Fig. 10b)

$$D = m \cdot d \quad . \qquad (4)$$

m Anzahl der nicht absorbierenden Arachinsäure-Deckschichten.

d Dicke einer einzelnen Arachinsäureschicht ($d = 27{,}5$ Å).

Der Einfachheit halber sind hier und im folgenden die Brechzahlen von Glas (n_o) und von Arachinsäureschichten (n_1) einander gleichgesetzt ($n_o = n_1 = n$), da sie sich nur um einige Einheiten in der dritten Dezimale voneinander unterscheiden. Für T_V ergibt sich so

$$T_V = \frac{I_V}{I_0} = \frac{1 - r_{12}^2}{1 + r_{12}^2} = \frac{\frac{n_2}{n} \cdot d_{12}^2}{1 + r_{12}^2} \quad . \qquad (5)$$

r_{12} Reflexionsfaktor der Amplitude bei der Reflexion einer vom Schichtsystem her auf die Luft fallenden Lichtwelle

d_{12} Durchlässigkeitsfaktor der Amplitude beim Durchtritt einer Lichtwelle durch die Grenze Schichtsystem-Luft

n_2 Brechzahl der Luft, $n_2 = 1$

n Brechzahl des Glases und der Arachinsäureschichten

Aus Gleichung (1) in Verbindung mit Gl. (2), (3) und (4) erkennt man, daß die gemessene Transmission T_G einer nach Fig. 10b aufgebauten Probe von der Größe D abhängt, also von der Anzahl der über die farbstoffhaltige Schicht aufgezogenen, nicht absorbierenden Arachinsäure-Deckschichten. Das entspricht dem experimentellen Befund, (Fig. 7, 8 und 9). In Fig. 7 stellt daher die Größe $A_G = 1 - T_G$ nicht das "wahre Absorptionsspektrum" der farbstoffhaltigen Doppelschicht dar. Das "wahre Absorptionsspektrum" würde man erhalten, wenn bei der Messung keine Reflexionen an Grenzflächen auftreten würden, was etwa beim Eintauchen der Probe in ein Medium der Brechzahl n der Fall wäre. Die als "wahre Absorption" bezeichnete Größe berechnet sich dann zu

$$A = 1 - d_{o1}^2 - r_{1o}^2 \quad . \tag{6}$$

Die "wahre Absorption" kann man aus Transmissionsmessungen in Luft ermitteln [6]: Aus Gl. (1) und Gl.(2) folgt für das Maximum und das Minimum der Transmission ($\cos(\varphi - \delta) = +1$ bzw. $\cos(\varphi - \delta) = -1$):

$$T_{G\,max} = \frac{n_2^2}{T_V \cdot (1 - R^2) \cdot n^2} \, \frac{d_{o1}^4 \cdot d_{12}^4}{(1 - r_{1o}\, r_{12})^4} \quad . \tag{7}$$

$$T_{G\,min} = \frac{n_2^2}{T_V \cdot (1 - R^2) \cdot n^2} \cdot \frac{d_{o1}^4 \cdot d_{12}^4}{(1 + r_{1o}\, r_{12})^4} \quad . \qquad (8)$$

Die Größe R hängt, ebenso wie T, von der Dicke D des Arachinsäure-Deckschichtensystems ab. DREXHAGE [6] zeigte, daß sich R nur sehr wenig von r_{12}^2 unterscheidet. Unter dieser Voraussetzung ergibt Addition von Gl. (7) und Gl. (8)

$$T_{G\,max} + T_{G\,min} = \frac{n_2^2 \cdot d_{o1}^4 \cdot d_{12}^4}{T_V \cdot (1 - r_{12}^4) \cdot n^2} \cdot (1 + 4r_{1o}\, r_{12} + 10 r_{1o}^2 r_{12}^2 + 1 - 4r_{1o}\, r_{12} + 10 r_{1o}^2 r_{12}^2 + \ldots)$$

$$= \frac{n_2^2 \cdot d_{o1}^4 \cdot d_{12}^4}{T_V \cdot (1 - r_{12}^4) \cdot n^2} \cdot (2 + 20 r_{1o}^2 r_{12}^2) \quad . \qquad (9)$$

Nach den auf Seite 32 berechneten Werten $r_{12} = 0{,}207$ und $r_{1o} = 0{,}0158$, ergibt sich im Absorptionsmaximum des Farbstoffs: $r_{1o}^2 \cdot r_{12}^2 = 10^{-5}$. Dieser Wert ist außerhalb des Absorptionsmaximums noch kleiner. Unter Vernachlässigung des Gliedes $20 r_{1o}^2 \cdot r_{12}^2$ folgt mit Gl. (5)

$$\frac{1}{2} \cdot (T_{G\,max} + T_{G\,min}) = d_{o1}^4 = \overline{T_G} \qquad (10)$$

Setzt man

$$\frac{1}{2} \cdot (A_{G\,max} + A_{G\,min}) = \overline{A_G} \qquad (11)$$

so ergibt sich mit

$$T_{G\,max} = 1 - A_{G\,min} \qquad \text{bzw.} \qquad T_{G\,min} = 1 - A_{G\,max}$$

$$\frac{1}{2}\cdot(1 - A_{G\,min} + 1 - A_{G\,max}) = 1 - \overline{A_G} = d_{o1}{}^4 \quad . \quad (12)$$

Daraus folgt (TAYLOR-Reihe):

$$d_{o1}{}^2 = 1 - \frac{1}{2}\overline{A_G} - \frac{1}{8}\overline{A_G}^2 - \frac{1}{16}\overline{A_G}^3 - \ldots \quad (13)$$

Unter Vernachlässigung der höheren Glieder ergibt sich nach Gl. (6) das "wahre Absorptionsspektrum" zu

$$A = \frac{1}{2}\overline{A_G} + \frac{1}{8}\overline{A_G}^2 \quad . \quad (14)$$

Dabei wurde die Größe $r_{1o}{}^2$ (Berechnung dieser Größe auf Seite 32) vernachlässigt. Das "wahre Absorptionsspektrum" läßt sich nach Gl. (14) ermitteln, indem man die farbstoffhaltige Doppelschicht schrittweise mit nicht absorbierenden Arachinsäureschichten bedeckt. Die Transmission der Probe ändert sich hierbei periodisch (Gl. (1) und darin eingesetzt Gl. (2), (3) und (4)), wie das Experiment, Fig. 7, bestätigt. Das sich aus Gl. (14) ergebende "wahre Absorptionsspektrum" $A = f(\lambda)$ einer farbstoffhaltigen Doppelschicht ist in Fig. 11 der Größe A_G

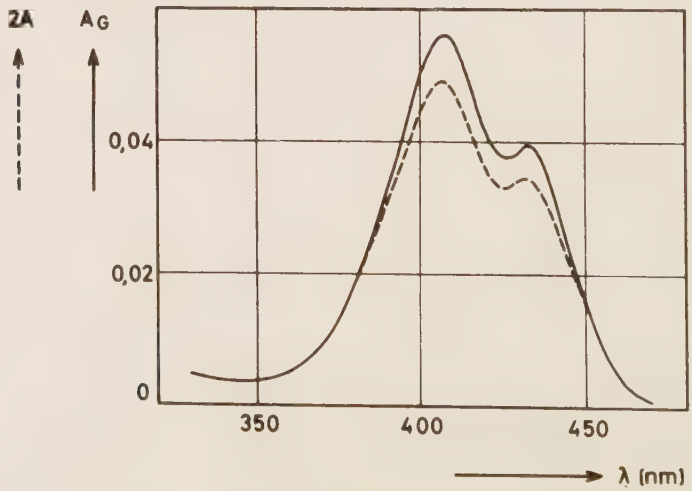


Fig. 11: Gemessene Absorption A_G und daraus nach Gl. (6) bzw. Gl. (14) berechnete "wahre Absorption" 2A einer Probe, in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ. Den Aufbau der Probe zeigt Fig. 6b.

gegenübergestellt. Die gemessene Absorption A_G und der Aufbau der Probe entsprechen Fig. 6a bzw. Fig. 6b.

Nach Gl. (1) und darin eingesetzt, Gl. (2) ist die Transmission der Proben abhängig vom Phasensprung δ, der an der farbstoffhaltigen Schicht auftritt. Dieser Phasensprung läßt sich ermitteln, indem man auf die farbstoffhaltige Schicht schrittweise reine Arachinsäureschichten aufzieht und die Absorption A_G der Probe in Abhängigkeit von der Anzahl m der Arachinsäure-Deckschichten bestimmt (Fig. 7). Man kann annehmen, daß im Absorptionsmaximum des Farbstoffs (λ_{max} = 407,5 nm) die Phasenverschiebung $\delta = \pi = 180°$ ist [6]. Außerhalb des Absorptionsmaximums ändert sich der Phasensprung: Nach kürzeren Wellenlängen nähert er sich dem Wert $\frac{\pi}{2}$, nach längeren Wellenlängen nähert er sich dem Wert $\frac{3}{2}\lambda$. Für λ = 432,5 nm erhält man aus Fig. 7 für δ einen Wert von etwa 1,2.

Außer der Phasenbeschleunigung δ kann aus den experimentellen Werten der Fig. 7 auch der Reflexionsfaktor r_{1o} ermittelt werden. Mit r_{1o} ist die Amplitude der von der farbstoffhaltigen Schicht reflektierten Streuwelle bezeichnet. Durch Division der Gl. (7) durch Gl. (8) ergibt sich

$$\frac{T_{G\,max}}{T_{G\,min}} = \frac{(1 + r_{1o} \cdot r_{12})^4}{(1 - r_{1o} \cdot r_{12})^4} = \frac{1 + 4r_{1o} \cdot r_{12}}{1 - 4r_{1o} \cdot r_{12}} \quad . \tag{15}$$

Durch Auflösen nach $r_{1o} \cdot r_{12}$ erhält man der Reihe nach

$$T_{G\,max} - 4T_{G\,max} \cdot r_{1o} \cdot r_{12} = T_{G\,min} + 4T_{G\,min} \cdot r_{1o} \cdot r_{12}$$

$$T_{G\,max} - T_{G\,min} = 4r_{1o} \cdot r_{12} \cdot (T_{G\,min} + T_{G\,max})$$

$$r_{1o} \cdot r_{12} = \frac{1}{4} \cdot \frac{T_{G\,max} - T_{G\,min}}{T_{G\,max} + T_{G\,min}} \quad .$$

Da $T_{G\,max} = 1 - A_{G\,min}$ und $T_{G\,min} = 1 - A_{G\,max}$, so folgt

$$r_{1o} \cdot r_{12} = \frac{1}{4} \cdot \frac{1 - A_{G\,min} - (1 - A_{G\,max})}{1 - A_{G\,max} + 1 - A_{G\,min}} \quad . \tag{16}$$

Durch Einsetzen von Gl. (12) erhält man weiter

$$r_{1o} \cdot r_{12} = \frac{1}{4} \cdot \frac{A_{G\,max} - A_{G\,min}}{2 \cdot (1 - \overline{A_G})} \quad ,$$

$$r_{1o} \cdot r_{12} = \frac{1}{8} \cdot \frac{A_{G\,max} - A_{G\,min}}{1 - \overline{A_G}} \quad . \tag{17}$$

Die Größe r_{12} berechnet sich nach den FRESNELschen Formeln zu

$$r_{12} = \frac{n - n_2}{n + n_2} = \frac{1{,}52 - 1}{1{,}52 + 1} = \frac{0{,}52}{2{,}52} = 0{,}207$$

Unter Benutzung der aus Fig. 7, Kurve II entnommenen Werte

$$A_{G\,max} = 0{,}057 \quad \text{und}$$

$$A_{G\,min} = 0{,}036$$

erhält man bei Anwendung von Gl. (17) für die Wellenlänge des Absorptionsmaximums (λ = 407,5 nm)

$$r_{1o} = 0{,}0158 \quad .$$

Diese Größe r_{1o} gibt die Amplitude der nach rückwärts in Richtung Lichtquelle laufenden Welle an. Diese Größe sollte der nach vorn, in Fortpflanzungsrichtung der Lichtwelle laufenden Amplitude $1 - d_{o1}$

gleich sein. Mit dem aus Gl. (6) bzw. Gl. (13) berechneten Wert

$$d_{o1}^2 = 1 - \frac{1}{2}\overline{A_G} - \frac{1}{8}\overline{A_G}^2 - \ldots = 0{,}971$$

ergibt sich

$$1 - d_{o1}^2 = 0{,}015 \quad .$$

Die Übereinstimmung der Werte für r_{1o} und d_{o1} ist gut, da sich aus Fig. 7 der Wert r_{1o} nicht sehr genau bestimmen läßt.

2.2. Abstandhalterung von einem Farbstoff zu einem Spiegel mit Hilfe von Aluminiumoxid

Mit der in dieser Arbeit verwendeten Technik ist es möglich, aus monomolekularen Schichten definiert aufgebaute Schichtsysteme herzustellen. Bei Verwendung von Arachinsäureschichten als Abstandhalter zwischen einer monomolekularen farbstoffhaltigen Schicht und einem Spiegel untersuchte DREXHAGE [6] die Abhängigkeit der Abklingdauer eines fluoreszierenden Farbstoffs vom Abstand des Farbstoffs zum Spiegel. FLECK [15] untersuchte mit dieser Methode die Weitwinkelinterferenz und den Multipolcharakter von organischen Farbstoffen. Da es möglich ist, durch anodische Oxydation von Aluminium amorphe Aluminiumoxidschichten definierter Dicke herzustellen, sollte untersucht werden, ob die an Arachinsäure-Schichtsystemen gemachten Experimente und theoretischen Überlegungen auch für die Aluminiumoxidsysteme zutreffen.

2.2.1. Herstellung und Aufbau der Proben, Meßanordnung

Als Probenunterlage wurden nach Kap. 2.1.1. gereinigte Glasobjektträger (Größe: 1 Zoll·3 Zoll = 25,76 mm^2) verwendet. Die Objektträger wurden in einer Hochvakuumanlage (Modell 19 E 6/280, Firma Edwards) bei etwa 10^{-5} Torr mit Reinstaluminium bis zu einer Dicke der Aluminiumschicht von ca. 2 000 Å bedampft. Um die aufgedampfte Aluminiumschicht in ungefähr reproduzierbarer Dicke zu erzeugen, wurde doppelt so lange aufgedampft, wie zum Erreichen einer Transmission von 0,01 benötigt wurde. Die Messung der Transmission der Proben während des Aufdampfens erfolgte mit einem Photometer, das zur Grundausstattung der Aufdampfanlage gehört. Die Oberfläche des aufgedampften Aluminiums wurde nach WALKENHORST [16] in einer dreiprozentigen di-Ammoniumhydrogencitrat-Pufferlösung anodisch zu Aluminiumoxid oxydiert (WALKENHORST oxydierte Aluminiumfolie).

Die Schichtdicke der Aluminiumoxidschicht ist der angelegten Spannung proportional und beträgt 1,37 nm pro Volt [16]+. Wenn während der anodischen Oxydation eine konstante Spannungsquelle verwendet wird, sperrt die entstehende isolierende Aluminiumoxidhaut nach Erreichen einer bestimmten Dicke den Stromdurchgang, so daß die Al_2O_3 -Haut trotz angelegter Spannung nicht mehr dicker wird. Als Spannungsquelle wurde ein Gerät mit einstellbarer, konstanter Ausgangsspannung und einstellbarer Ausgangsstrombegrenzung ("twin-control") verwendet (Power Supply 6960 A, Firma Hewlett-Packard). Bei einer Strombegrenzung von I_{max} = 50 mA wurde jeweils eine Minute oxydiert. Als Vergleichsstandard ist auf der oberen Hälfte eines jeden Gläschens eine Aluminiumoxidschicht von 6,85 nm Dicke (entsprechend einer Oxydationsspannung von 5 Volt) erzeugt worden. Die Dicke der Aluminiumoxidschicht auf der unteren Hälfte des Gläschens wurde zwischen 13,7 nm und 144 nm variiert (Oxydationsspannung 10 Volt bis 105 Volt). Der Objektträger wird sowohl nach Herstellung der Vergleichsoxidschicht, als auch nach Herstellung der Oxidschicht auf der unteren Hälfte des Gläschens aus der Citratlösung herausgenommen, jeweils mit bidestilliertem Wasser gespült und mit einem Fön getrocknet. Auf den so erhaltenen Träger, auf dem die Vergleichs- und die Proben-Al_2O_3-Schicht erzeugt ist, wird eine Farbstoff I -haltige Arachinsäuremischschicht aufgezogen. Da die Aluminiumoxidoberfläche hydrophil ist, zieht diese eine Schicht beim Austauchen der Probe auf (analog der in Fig. 5,1 und Fig. 5,2 für Arachinsäure gezeigten Darstellung). Fig. 12 zeigt den Aufbau einer Probe schematisch.

+ REIMER [17] gibt die Dicke der gebildeten Aluminiumoxidschichten mit 1,22 nm bis 1,36 nm pro Volt an. In dieser Arbeit wird von einem Wert von 1,37 nm pro Volt ausgegangen.

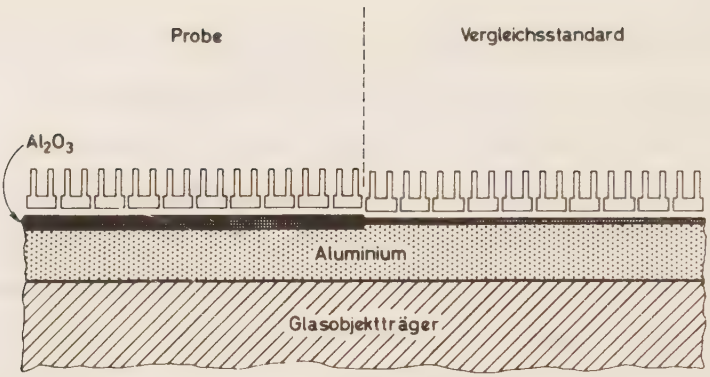


Fig. 12: Schematischer Aufbau einer Probe, bei der amorphes Aluminiumoxid (Al_2O_3) als Abstandhalter zwischen einer reflektierenden Aluminiumschicht und einer monomolekularen Farbstoffschicht verwendet wird. Auf der rechten Seite der Figur befindet sich die Vergleichs-Al_2O_3-Schicht, die auf allen Gläschen in derselben Dicke erzeugt wurde, auf der linken Seite der Figur befindet sich die zu untersuchende Probe.

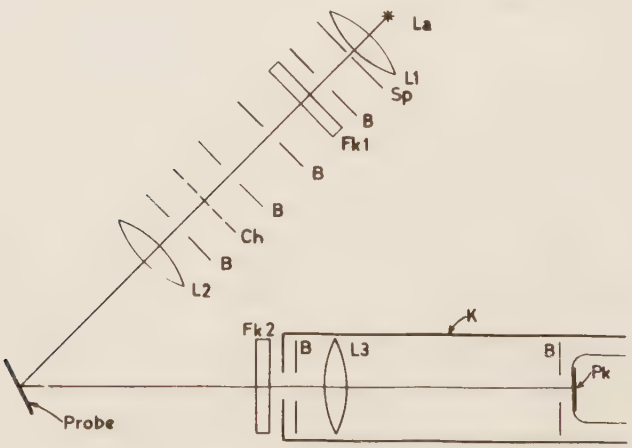


Fig. 13: Aufbau der Meßanordnung zur Messung der Intensität des von einer Probe ausgehenden Fluoreszenzlichtes.
B = Blende; Ch = Chopperscheibe; Fk 1 = Filterkombination zum Herausfiltern des Anregungslichtes; Fk 2 = Filterkombination zum Herausfiltern des Fluoreszenzlichtes; K = Lichtdichter Kasten; L1 = Quarzlinse, f = 4 cm; L2 = Quarzlinse, f = 10 cm; L3 = Glaslinse, f = 15 cm; La = Quecksilber-Höchstdrucklampe; Pk = Photokatode.

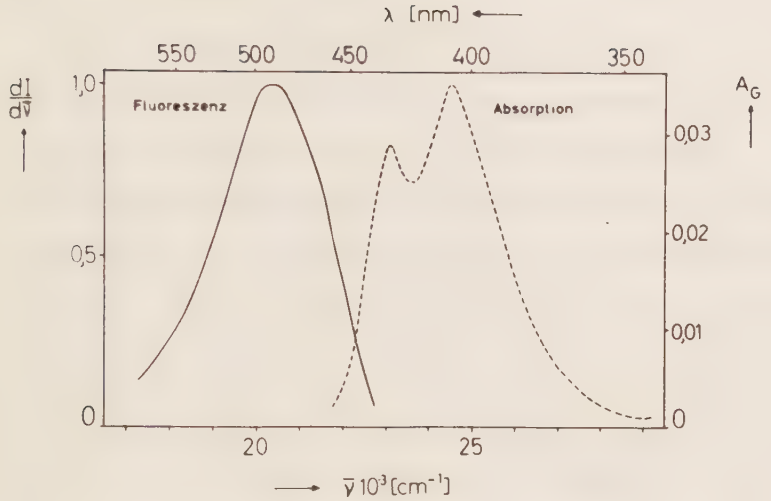


Fig. 14: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum einer Farbstoff I-haltigen Einfachschicht. Das molare Verhältnis von Farbstoff I zu Arachinsäure in der monomolekularen Mischschicht beträgt 1 : 10. $\frac{dI}{d\nu}$ ist die Fluoreszenzleistung im Wellenzahlintervall zwischen ν und $\nu + d\nu$ in willkürlichen Einheiten.

Die Intensität des senkrecht zur Probenoberfläche abgestrahlten Fluoreszenzlichtes wird mit einer von FLECK [15] gebauten Meßapparatur gemessen. Fig. 13 zeigt den Aufbau der Meßanordnung schematisch. Fig. 14 zeigt das Absorptionsspektrum und das Fluoreszenzspektrum einer einzelnen monomolekularen Schicht, die aus Farbstoff I und Arachinsäure, im molaren Verhältnis f = 1 : 10, besteht +. Als Lichtquelle diente eine Quecksilber-Höchstdrucklampe (Typ HBO 100, Firma Osram). Die zum Herausfiltern des Anregungslichtes (Absorptionsmaximum des

+ Beim Vergleich mit der Absorptionskurve einer Doppelschicht (Fig. 6a) erkennt man, daß hier im Falle der Einfachschicht das Monomeren-Dimeren-Verhältnis zugunsten der Farbstoff I-Monomeren verändert ist.

Farbstoffs: λ = 407,5 nm) verwendete Filterkombination Fk 1 bestand aus einem Interferenzfilter mit Transmissionsmaximum bei 409 nm (Typ A1 409, Firma Schott und Gen., Mainz) und einem Blauglas (Typ BG 3, 3 mm, Firma Schott). Die Filterkombination Fk 2 zum Herausfiltern des Fluoreszenzlichtes (Fluoreszenzmaximum des Farbstoffs in der Schicht: λ = 480 nm, vgl. Fig. 14) bestand aus einem Interferenzfilter mit Transmissionsmaximum bei 480 nm (Typ PAL 480, Firma Schott) und einem gelben Anlauf-Kantenfilter mit Kante bei 475 nm (Typ GG 475, 7 mm, Firma Schott) zum sicheren Fernhalten des Anregungslichtes von der Photokatode. Bei den Messungen betrug der Winkel zwischen der Achse 'Lampe-Probe' und der Achse 'Probe-Photokatode' 15°, so daß praktisch senkrechter Lichteinfall und -austritt vorlag. Die reflektierende Probe wurde so gedreht, daß das reflektierte Anregungslicht neben die Filterkombination Fk 2 fiel, um Störungen durch die Fluoreszenz des Kantenfilters zu vermeiden.

Das Anregungslicht wird von einer Chopperscheibe in Wechsellicht der Frequenz 100 Hz zerhackt. Das Fluoreszenzlicht wird von einem 14-stufigen Photomultiplier (Typ 7265, Firma RCA) empfangen, der eine auch im Roten empfindliche Photokatode (Typ S 20) besitzt. Die Stromverstärkung des Multipliers beträgt 10^7. Das Ausgangssignal des Multipliers gelangt in einen weiteren, phasenstarren Verstärker, und von dort über einen Empfindlichkeitsbereichsschalter auf den Eingang eines Kompensationsschreibers (Typ "Linekomp", Firma Hartmann und Braun), der die Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Zeit aufschreibt.

2.2.2. Experimentelle Ergebnisse

Da der Farbstoff während der Messung vom Anregungslicht ausgeblichen wird, wurde bei jeder Messung die Abnahme der Fluoreszenzintensität über einen Zeitraum von etwa einer Minute mit dem Schreiber verfolgt und die Intensität auf den Zeitpunkt $t = 0$ umgerechnet. Fig. 15 zeigt die gemessene relative Fluoreszenzintensität als Funktion des Abstandes d des Farbstoffs vom Spiegel (Kreuze).

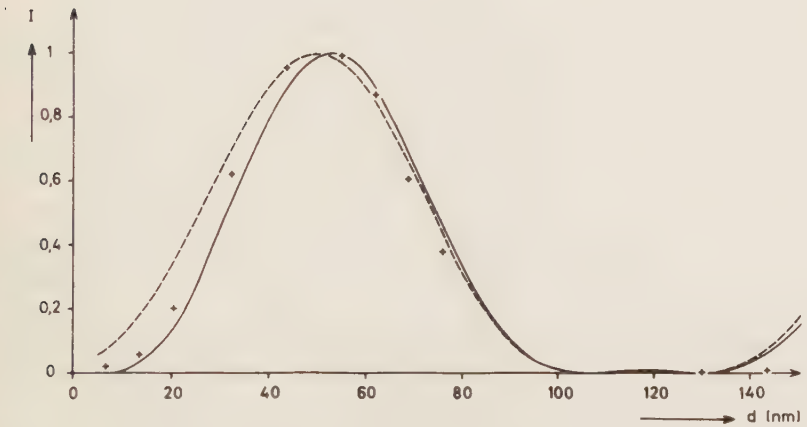


Fig. 15: Fluoreszenzintensität I senkrecht zum Spiegel als Funktion der Dicke d der Aluminiumoxidschicht einer nach Fig. 12 aufgebauten Probe.
Kreuze: Gemessene Werte
Striche: Nach Gl.(19) berechnete Kurve, der Energieübergang zum Spiegel ist unberücksichtigt.
Ausgezogene Kurve: Unter Berücksichtigung des Energieübergangs zum Spiegel mit Hilfe eines Rechenprogramms nach Gl. (20) berechnete Kurve.

Das Maximum der gemessenen Intensität und die Maxima der berechneten Intensitäten wurden jeweils gleich 1 gesetzt.

Theoretische Ermittlung der relativen Fluoreszenzintensität einer vor einem Spiegel befindlichen Farbstoffschicht

Die relative Intensität des Anregungslichtes am Orte der Farbstoff I -haltigen Schicht ergibt sich durch Interferenz der von der Anregungslichtquelle direkt ausgehenden Teiwelle mit der vom Spiegel in die gleiche Richtung gespiegelten Teilwelle des Anregungslichtes. Die relative Intensität des Fluoreszenzlichtes am Orte des Beobachters ergibt sich durch Superposition der vom fluoreszierenden Molekül direkt zum Beobachter laufenden Teilwelle und der am Spiegel reflektierten und dann zum Beobachter laufenden Teilwelle (Fig. 16). Die relative Intensität des Anregungslichtes am Orte der farbstoffhaltigen Schicht als Funktion des Abstandes der farbstoffhaltigen Schicht vom Spiegel ergibt sich durch den Faktor F_A [25 39]

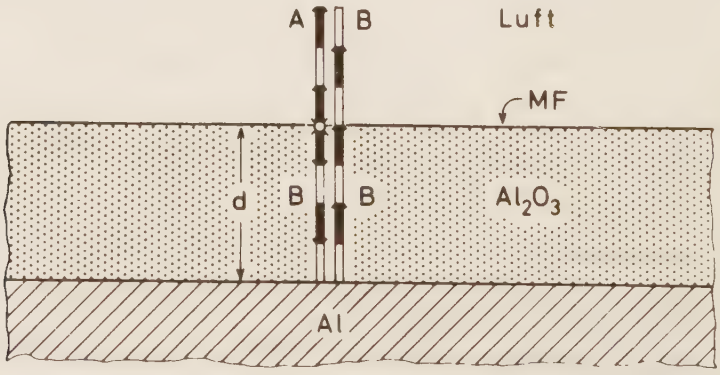


Fig. 16: Schematische Darstellung der von einem fluoreszierenden Molekül ✳ senkrecht zur monomolekularen Farbstoffschicht (MF) ausgehenden Teilwelle A und der am Spiegel in die gleiche Richtung reflektierten Teilwelle B. Außerhalb der Aluminiumoxidschicht (Al_2O_3), in der Luft, interferieren die Teilwellen A und B miteinander. Der Phasensprung δ der Teilwelle B am Spiegel wurde in der Zeichnung zu $\delta = \pi$ angenommen. Der Abstand der monomolekularen Farbstoffschicht vom Spiegel beträgt d.

$$F_A = 1 + \rho^2 + 2\rho \cdot \cos\left(\frac{4\pi nd}{\lambda_A} - \delta\right) \quad . \qquad (18)$$

Hierin ist ρ der Reflexionsfaktor der Amplitude am Metallspiegel. Das Reflexionsvermögen ρ^2 berechnet sich zu

$$\rho^2 = \frac{(n - n_1)^2 + k^2}{(n + n_1)^2 + k^2} \quad . \qquad (18a)$$

δ ist der Phasensprung der Lichtwelle am Metallspiegel. tg δ berechnet sich zu

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{2nk}{n^2 - n_1{}^2 - k^2} + \pi \quad . \qquad (18b)$$

λ_A bezeichnet die Wellenlänge des Anregungslichtes (λ_A = 405 nm), n die Brechzahl des Aluminiumoxids, die zu $n = 1{,}65$ angenommen wurde [18] und n_1 und k bezeichnen die Brechzahl bzw. den Absorptionskoeffizienten des Aluminiums, die zu $n_1 = 0{,}5$ bzw. $k = 4$ angenommen wurden [19 20]. Mit d ist der Abstand der Farbstoff I-haltigen Schicht vom Spiegel bezeichnet.

Wenn man eine konstante Anregungsintensität am Orte des Farbstoffs voraussetzt, ergibt sich die Fluoreszenzintensität am Orte des Beobachters als Funktion des Abstandes d in gleicher Weise, wie die relative Anregungsintensität: Man erhält für die Fluoreszenz den entsprechenden Faktor F_F, wenn man in Gl. (18) λ_A durch λ_F, die Wellenlänge des Fluoreszenzlichtes (λ_F = 480 nm), ersetzt. Da die Fluoreszenzintensität am Orte des Beobachters auch von der Anregungsfeldstärke am Orte des fluoreszierenden Teilchens abhängt, ergibt sich für die Fluoreszenzintensität am Orte des Beobachters

$$I = \text{const} \cdot F_A \cdot F_F \quad . \tag{19}$$

In Gl. (19) ist die Beeinflussung der Fluoreszenzabklingdauer und damit der Fluoreszenzquantenausbeute durch den Metallspiegel noch unberücksichtigt. Diese Beeinflussung macht sich besonders bei kleinem Abstand d durch strahlungslosen Energieübergang vom Farbstoff zum Metallspiegel bemerkbar [6 21].

Es ist

$$I = \text{const} \cdot F_A \cdot F_F \cdot q_d \quad . \tag{20}$$

und

$$\frac{q_d}{q} = \frac{\tau_d}{\tau} \cdot \frac{b'_e}{b_e} \quad [21] \quad . \tag{20a}$$

Hierin bedeutet q_d die Quantenausbeute des Farbstoffs im Abstand d vom Spiegel und q [+] die Fluoreszenzquantenausbeute des Systems ohne Spiegel, die nach TILLMANN [23] einen Wert von $q = 0{,}5$ besitzt. τ_d bezeichnet die Fluoreszenzabklingdauer des Farbstoffs mit Spiegel und τ die Fluoreszenzabklingdauer des Farbstoffs ohne Spiegel [21]. b'_e bezeichnet den Energieverlust durch die Lichtemission des fluoreszierenden Moleküls mit Spiegel und b_e den entsprechenden Energieverlust ohne Spiegel [21].

Die unter Berücksichtigung des Energieübergangs nach Gl. (20) mit Hilfe eines Rechenprogramms erhaltene relative

---

[+] q bezeichnet die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Molekül, das sich bereits im angeregten Fluoreszenzzustand befindet, sein Fluoreszenzquant emittiert. Dieser Wert ist von der Quantenausbeute Q zu unterscheiden, die das Verhältnis der Zahl der emittierten Lichtquanten zu der Zahl der absorbierten Lichtquanten angibt.

Fluoreszenzintensität als Funktion des Abstandes d des fluoreszierenden Moleküls vom Spiegel zeigt Fig. 15, ausgezogene Kurve. Die ohne Berücksichtigung des Energieübergangs nach Gl. (19) erhaltene Kurve zeigt Fig. 15, gestrichelte Kurve. Die unter Berücksichtigung des Energieübergangs berechnete Kurve ergibt besonders für kleine Werte von d eine bessere Übereinstimmung mit den Meßwerten, als die ohne Berücksichtigung des Energieübergangs berechnete Kurve. Bei den Berechnungen blieb die Grenzfläche Aluminiumoxid-Luft unberücksichtigt.

2.3. Untersuchungen der Schichten mit dem Polarisationsmikroskop, mit dem Phasenkontrastmikroskop und mit dem Dunkelfeldmikroskop

Bewahrt man Glasobjektträger, auf die Arachinsäureschichten aufgezogen wurden, einige Zeit in einer verschlossenen Glasflasche oder im Exsiccator auf und betrachtet die nach dem Aufziehen der Schichten klar durchsichtigen Proben erneut, so erscheinen sie oft trübe. Diese Veränderung der Proben sollte mikroskopisch untersucht werden.

2.3.1. Aufbau der Proben, makroskopische Beobachtung, Beschreibung der mikroskopischen Untersuchungsmethoden

Als Proben wurden Viertelobjektträger verwendet, die nach Kap. 2.1.1. gereinigt und mit fünf Arachinsäureschichten hydrophobiert worden waren.

Wenn man eine solche Probe in einem dunklen Raum mit dem herausgefilterten, starken grünen Lichtstrahl einer Quecksilber-Höchstdrucklampe durchstrahlt - im Grünen ist die Augenempfindlichkeit am größten -, so erscheint die Probe völlig klar, bis auf einige Kratzer und Stäubchen, die das Licht streuen und als helle Punkte in Erscheinung treten. Dieser Prüfung wurde jedes Gläschen, sowohl nach der Ultraschallreinigung, als auch direkt nach dem Hydrophobieren unterworfen. Zerkratzte, unsaubere und schlecht hydrophobierte Objektträger wurden aussortiert.

Für die polarisationsmikroskopischen Untersuchungen wurde ein Polarisationsmikroskop mit drehbarem Objekttisch und angebauter regelbarer Beleuchtungseinrichtung (Firma E. Leitz, Wetzlar) verwendet.

Für die Phasenkontrast- und die Dunkelfelduntersuchungen wurde ein Mikroskop (Typ "Ortholux II", Mikroskop und Zubehör Firma Leitz) mit Kreuztisch und eingebauter Beleuchtung benutzt. Die Helligkeit der Lampe konnte mit einem Regeltransformator stetig geändert werden. Als Optik wurde die Phasenkontrasteinrichtung verwandt. Sie besteht a) aus dem Phasenkontrastkondensor nach HEINE [24, 25], der es erlaubt, durch Höhenverstellung eines Spiegelkörpers (= Kondensor) die verschiedenen Beleuchtungsarten Hellfeld, Phasenkontrast und Dunkelfeld mit kontinuierlichen Übergängen ohne mechanische Umbauten einzustellen. b) aus dem Objektivrevolver für vier verschiedene Phasenkontrastobjektive. Fig. 17 zeigt den Strahlengang schematisch.

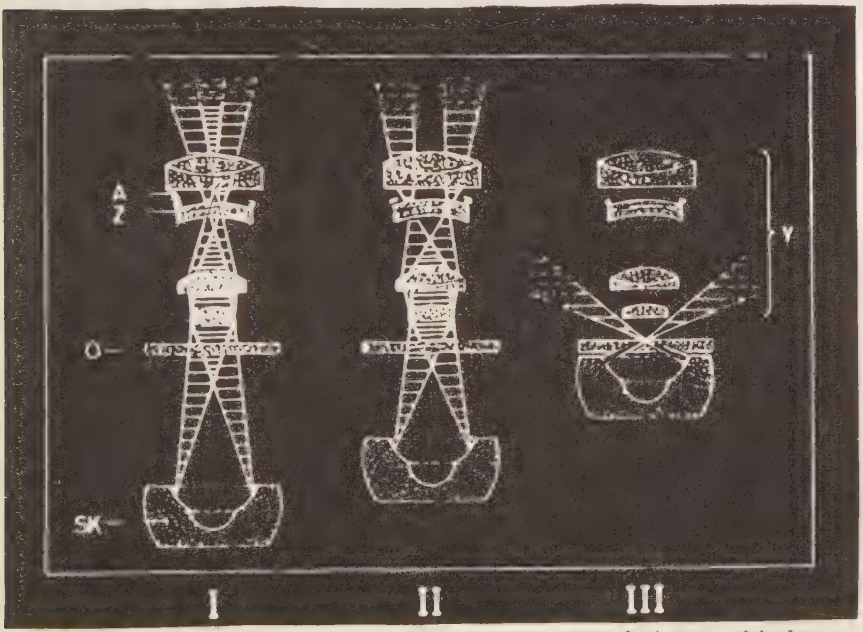


Fig. 17: Strahlengang im Phasenkontrastmikroskop bei verschiedenen Höheneinstellungen des Spiegelkörpers.
A = Aperturblende; O = Objektträger mit aufgezogenen Schicht Schichten; SK = Spiegelkörper (= Kondensor); Y = Objektiv; Z = Phasenring.
I = Hellfeld, II = Phasenkontrast, III = Dunkelfeld

Für die in dieser Arbeit gezeigten Photos wurde das Phasenkontrastobjektiv Pv 20/0,45n mit einer Apertur von 0,45 und zwanzigfacher Vergrößerung verwendet. Das Objektiv hat einen Phasenring mit normaler Absorption (75 ± 5 %) für positiven Phasenkontrast [25]. Bei positivem Phasrnkontrast erscheinen Objekte, die optisch dicker als ihre Umgebung sind, dunkel auf hellem Untergrund.

Die mikrophotographischen Aufnahmen wurden mit dem Mikroansatz MIKAS und einem darauf aufgeschraubten LEICA Kleinbildkameragehäuse sowie dem dazugehörigen "Periplan-Okular, 10-fach" gemacht. Bei einer Stromaufnahme der Glühlampe (6V; 30 W) von 5 A betrug die Belichtungszeit bei Verwendung eines hellgrünen Photofilters und eines Adox KB 14 Schwarzweißfilms für die Phasenkontrastaufnahmen ¼ s und für die Dunkelfeldaufnahmen 3 s.

Um nach Zeitintervallen von mehreren Monaten wieder denselben Objektausschnitt unter das Mikroskopobjektiv zu bekommen, wurde eine Gläschenhalterung konstruiert, die es gestattete, die Objektträger genau fixiert auf dem mit Nonius versehenen Kreuztisch zu befestigen. Da die Oberkante des Kondensors bei Dunkelfeldbeleuchtung nur bis wenige Zehntel Millimeter unter die Oberkante des Kreuztisches reicht (Fig. 17, III), die Gläschen aber, um die aufgezogenen Schichten nicht in Mitleidenschaft zu ziehen, nicht den Objekttisch berühren durften, mußte die Halterung die Gläschen von oben halten. Dies wurde dadurch erreicht (Fig. 18), daß die Gläschen mit Unterdruck von oben an die Halterung gezogen wurden. Die Halterung wurde mit Magneten auf dem Kreuztisch befestigt. Sie war mit zwei Stiften versehen, die genau in die dafür vorgesehenen Löcher am Kreuztisch paßten.

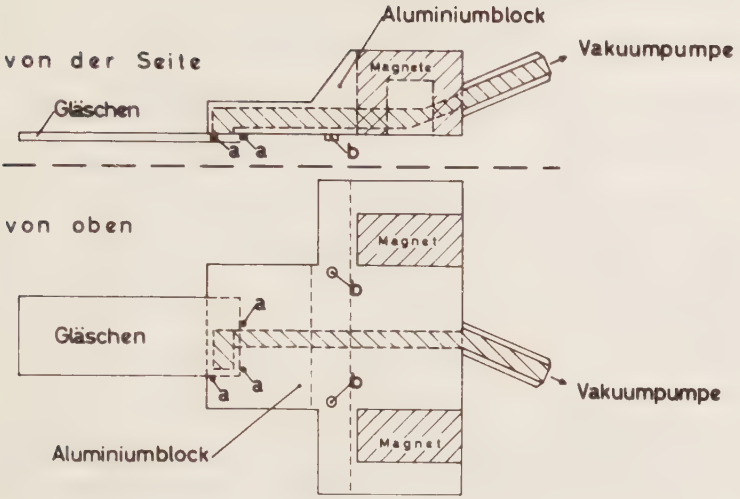


Fig. 18: Vorrichtung zur Halterung von Viertelobjektträgern (Gläschen) am Mikroskopkreuztisch. Die Gläschen werden durch Unterdruck von oben an die Halterung gesaugt.
a) Stifte, die das Gläschen halten
b) Stifte zur Justierung der Halterung auf dem Mikroskopkreuztisch.

STENHAGEN [8] hatte festgestellt, daß sich Schichtsysteme, die durch Übertragen monomolekularer Filme auf eine feste Unterlage hergestellt waren, nicht beliebig lange unverändert aufbewahren lassen. Er führte diese Veränderungen auf Kristallisation der Schichten zurück. Es wurde deshalb zunächst mit dem Polarisationsmikroskop untersucht, ob die nach einiger Zeit auftretende Trübung der Proben von Kristallen herrühre, die sich langsam aus den Schichten gebildet haben könnten. Es ließ sich jedoch mit dieser Untersuchungsmethode keine Kristallbildung nachweisen. Daraus konnte geschlossen werden, daß die Trübung entweder nicht auf Kristallbildung beruhte, oder daß die Größe der gebildeten Kriställchen unter der Größenordnung der Lichtwellenlänge lag.

Da die aufgezogenen Arachinsäureschichten nicht absorbieren, kann die Trübung nicht mit dem normalen Hellfeldmikroskop untersucht werden, denn das - nicht absorbierende - Objekt bewirkt keine Amplitudenmodulation.

Im Dunkelfeldmikroskop trägt nur das vom Objekt gestreute Licht zum Bild bei, das Beleuchtungslichtbündel selbst gelangt nicht in das Mikroskopobjektiv (Fig. 17,III). Da das Beleuchtungslicht im Objekt (= Glasobjektträger + aufgezogenes Schichtsystem) sowohl von den Begrenzungen von Löchern im Schichtsystem, als auch von den Flanken von Erhebungen (z. B. Verwerfungen der Schichten) ins Objektiv gestreut werden und so einen hellen Bildpunkt liefern kann, ist mit dem Dunkelfeldmikroskop eine Unterscheidung von Löchern und Erhebungen nicht möglich.

Das Phasenkontrastverfahren ist für die mikroskopischen Untersuchungen von Schichtsystemen sehr geeignet, da nicht absorbierende Streuzentren Phasenobjekte darstellen. Quantitative Untersuchungen der Höhe und Größe von Strukturen sind jedoch nur bei periodischen Objekten (z. B. Gitter) und bei einzelnen Punkten mit homogener Umgebung möglich. Es lassen sich also in unserem Falle der statistisch verteilten Streuzentren Löcher und Erhebungen nicht voneinander unterscheiden.

Bei normalem Phasenkontrast liegt die Nachweisgrenze für ein Phasenobjekt bei einer optischen Dicke des Objekts von $\frac{\lambda}{200}$. Dabei ist die optische Dicke gegeben durch

$$\text{Optische Dicke} = (n_{\text{Objekt}} - n_{\text{Umgebung}}) \cdot d_{\text{Objekt}} \quad . \qquad (21)$$

Hierbei ist n die Brechzahl und d die Dicke des Objekts bzw. des Phasensprungs. Für sichtbares Licht ($\lambda = 500$ nm) errechnet sich bei Arachinsäureschichten ($n_{Objekt} = 1{,}52$; $n_{Umgebung} = n_{Luft} = 1$) die untere Nachweisgrenze zu

$$(n_{Objekt} - n_{Luft}) \cdot d_{Objekt} = \frac{\lambda}{200}$$

$$d_{Objekt} = \frac{2{,}5 \text{ nm}}{n_{Objekt} - n_{Luft}} = \frac{2{,}5 \text{ nm}}{0{,}52}$$

$$d_{Objekt} = 4{,}8 \text{ nm}$$

Die Schichtgrenze einer ca. 55 Å = 5,5 nm dicken Arachinsäuredoppelschicht kann man also im Phasenkontrastmikroskop gerade noch erkennen (Fig. 19). Eine solche Schichtgrenze kann man erzeugen, indem man den Objektträger z. B. nur zur Hälfte durch den monomolekularen Film in das Bad taucht und ihn dann wieder herauszieht. Der monomolekulare Film zieht dann beim Ein- und Austauchen jeweils nur auf den halben Objektträger auf.

Fig. 19: **Maßstab:** ⟼ = **10 µm = 0,01 mm**
Zwei einander parallel laufende Schichtgrenzen von Doppelschichten, im Phasenkontrastmikroskop. Die Höhe der von einer Schichtgrenze gebildeten Stufe beträgt 55 Å.

2.3.2. Ergebnisse

Ein Beispiel für die Veränderung der Schichten durch Altern zeigen die Figuren 20 bis 22. Fig. 20 zeigt die Dunkelfeldaufnahme einer Probe direkt nach dem Aufziehen der fünf Arachinsäureschichten. Man erkennt auf dem dunklen Untergrund einige helle Punkte (Staub?) und einige größere helle Stellen (Kratzer im Glas oder Fehler in den aufgezogenen Schichten). Es wurde absichtlich eine Objektstelle mit einigen Fehlern gesucht, um bei der Untersuchung der gealterten Proben eindeutig erkennen zu können, daß es sich hier um dieselbe Objektstelle handelt. Fig. 21a und Fig. 22a zeigen denselben Objektausschnitt nach vier bzw. acht Wochen im Dunkelfeldmikroskop. Fig. 21b und Fig. 22b zeigen die jeweils zur gleichen Zeit wie die Fig. 21a und Fig. 22a aufgenommenen Phasenkontrastaufnahmen der gleichen Objektstellen.

An den Arachinsäureschichtsystemen konnte durch Untersuchung von Energiewanderung [22] und von Interferenzen [6] gezeigt werden, daß auch nach Lagerung von mehreren Wochen noch keine Auflösung des Schichtaufbaus stattfindet. Daraus, sowie aus den in Kap. 3.3. gemachten elektronenmikroskopischen Untersuchungen und den in Kap. 4.1. gemachten Röntgenstrukturuntersuchungen folgt, daß kein merklicher Anteil des Schichtsystems einen Umbau unter Ausbildung von Kriställchen erleidet.

Fig. 20: Maßstab: ⟼⟻ = 10 µm = 0,01 mm

Dunkelfeld-Mikrophotographie eines gereinigten und mit fünf Arachinsäureschichten hydrophobierten Glasobjektträgers, direkt nach dem Aufziehen des Schichtsystems photographiert.

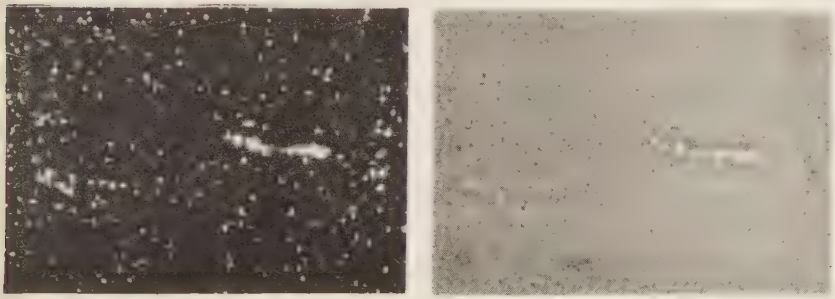


Fig. 21: Maßstab: ⟼⟻ = 10 µm = 0,01 mm

a) Dunkelfeld- b) Phasenkontrast-

Mikrophotographie des in Fig. 20 abgebildeten Objektträgers nach vier Wochen.

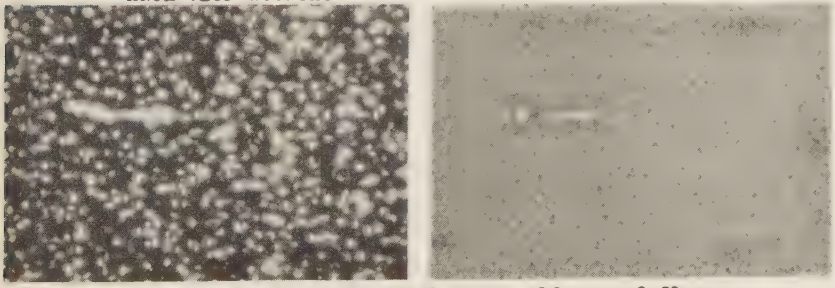


Fig. 22: Maßstab: ⟼⟻ = 10 µm = 0,01 mm

a) Dunkelfeld- b) Phasenkontrast-

Mikrophotographie des in Fig. 20 abgebildeten Objektträgers nach acht Wochen

3. Elektronenoptische Untersuchungen

Mit dem Lichtmikroskop erreicht man bei normalem Aufwand Vergrößerungen bis etwa 100-fach. Wesentlich höhere Vergrößerungsmaßstäbe sind nicht sinnvoll, da zwei dicht beieinanderliegende Punkte nicht mehr getrennt aufgelöst werden können, wenn ihr Abstand in die Größenordnung der Lichtwellenlänge kommt. Die Wellenlänge der Elektronen im Elektronenmikroskop läßt sich entsprechend der DE BROGLIE-Beziehung $\lambda = \frac{h}{mv}$ durch Erhöhen der Beschleunigungsspannung nahezu beliebig verkleinern. Vergrößerungen der Größenordnung $10^6 : 1$ lassen sich im Elektronenmikroskop gut verwirklichen. Es sollte daher untersucht werden, inwieweit sich das Elektronenmikroskop als Hilfsmittel zur Untersuchung von monomolekularen Schichten und von Schichtsystemen verwenden läßt.

3.1. Herstellung und Aufbau der Proben

Da die Elektronen eines Elektronenstrahls beim Durchstrahlen eines Objekts von den Elektronenhüllen der Atome gestreut werden, kann man mit dem Elektronenmikroskop nicht die normalerweise als Unterlage für die Schichten verwendeten Glasobjektträger durchstrahlen, sie dind zu dick. Als Objektträger für das Elektronenmikroskop kommen 200 Å bis 1 000 Å dicke Trägerfolien in Frage, die zur Ableitung der Elektronen und der beim Beobachten entstehenden Wärme, sowie zur mechanischen Halterung, auf metallische Blenden gelegt werden. Die bei diesen Untersuchungen verwendeten Blenden waren aus Kupfer und hatten einen Durchmesser von 3 mm. In die Blenden war ein Gitter von quadratischen Öffnungen geätzt ("Veco", Typ 200, Stichmaß 125 µm, Lochung 55 µm, Stegbreite 40 µm, Lieferung: Firma Hoelscher KG, Hamburg). Da die Strahlleistung die Probe stark erwärmt, ist

es wichtig, eine thermisch möglichst stabile Trägerfolie zu verwenden. Die Strahlbelastung eines Objekts von 1 000 Å Dicke beträgt z. B. bei 80 000-facher Vergrößerung und einer Belichtung von 3 s 10 Milliarden Röntgen [26]. Außerdem wird durch die Elektronen des Elektronenstrahls organisch gebundenes H, O und N zu H_2, O_2 und N_2 reduziert [17]. Von der organischen Substanz bleibt also nur das Kohlenstoffgerüst übrig. Die Trägerfolie muß außerdem für das Aufziehen von Schichtsystemen geeignet sein. Besonders bewährt haben sich Folien aus amorphem Aluminiumoxid [16 27 28]. Reinstaluminium wurde nach Kap. 2.2.1. bis zu einer Transmission von etwa 1 % auf einen Glasobjektträger aufgedampft und anschließend die Oberfläche des Aluminiums in Ammoniumcitratlösung anodisch oxydiert. Nach Abspülen mit bidestilliertem Wasser und Trocknen mit dem Fön wurde auf die so präparierten Objektträger das zu untersuchende Schichtsystem aufgezogen. Zur Ablösung der Oxidhaut mit dem darauf aufgezogenen Schichtsystem von der metallischen Unterlage wurde verdünnte Sublimatlösung ($HgCl_2$) verwendet [16 29]. Die Lösung greift das Aluminium an, läßt das Oxid jedoch unverändert. Um eine Angriffsstelle für die Sublimatlösung zu schaffen, wurde der Objektträger am unteren Ende mit einem Glasschneider angeritzt und abgebrochen. Das Gläschen wurde langsam (0,2 mm bis 1 mm pro Minute) mit einer motorgetriebenen Vorrichtung in die Sublimatlösung eingetaucht. Dabei schwimmt die Al_2O_3-Folie mit dem aufgezogenen Schichtsystem auf der Wasseroberfläche, der Objektträger taucht in die Lösung ein (Fig. 23). Die obere, nicht eingetauchte Kante der abgelösten Folie ist noch mit dem Objektträger verbunden. Deshalb bewegt man - zur Reinigung der Folie von der anhaftenden Sublimatlösung - den Objektträger wieder nach oben aus der Sublimatlösung heraus, wobei sich die Folie wieder auf den Objektträger legt, und senkt dann den Objektträger in eine

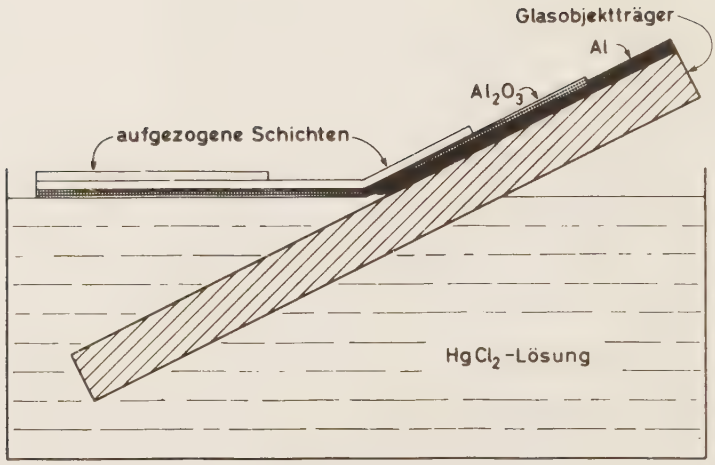


Fig. 23: Das Ablösen der Aluminiumoxidfolie (Al_2O_3) mit dem aufgezogenen Schichtsystem vom Objektträger.

Lösung von bidestilliertem Wasser. Die Folie schwimmt nun auf dem Wasser. Sie wird auf Blenden übertragen, indem diese auf den Objektträger gelegt werden und der Objektträger von unten durch die Wasseroberfläche gehoben wird. Zum Beobachten dieses Übertragens der Folie wurde ein Stereomikroskop (Binokulare Lupe, Firma Zeiss) mit 18 bis 120-facher Vergrößerung verwendet. Die Blenden wurden vor dem Eintauchen in das Wasser in eine Methanol-Wasser-Mischung getaucht, damit sie vom Wasser benetzt wurden. Andernfalls bleiben beim Eintauchen der Blende ins Wasser Luftbläschen in den Öffnungen des Netzgitters hängen. Die Blende wird nach dem Austauchen vorsichtig auf ein Filtrierpapier gelegt, um das anhaftende Wasser zu entfernen. Die getrocknete Blende ist zur elektronenmikroskopischen Untersuchung fertig.

3.2. Schichtgrenzen von Arachinsäureschichten, Informationsspeicherung

Um die Schichten untersuchen zu können, mußte man dem Schichtsystem eine bestimmte Struktur geben, denn eine völlig gleichmäßige Schicht, auf eine homogene Unterlage aufgezogen, erscheint im Elektronenmikroskop als einheitlich graue Fläche. Es schien zunächst sinnvoll, die Aufziehgrenze einer Doppelschicht zu untersuchen. Die Aufziehgrenze sollte als mehr oder weniger gerade verlaufende Grenzlinie zwischen zwei Flächen unterschiedlicher Helligkeit zu erkennen sein. Nachdem es sich gezeigt hatte, daß diese Grenzen auch noch bei 50 000 -facher Vergrößerung völlig geradlienig verlaufen, suchte man nach einer Methode, um auf der Schicht eine punktförmige Struktur zu erzeugen. Ein Kreuzungspunkt zweier Schichtgrenzen sollte eine solche punktförmige Struktur darstellen. Aufziehgrenzen, die unter einem bestimmten Winkel verlaufen, wurden nach Fig. 24 hergestellt, indem die Objektträger unter verschiedenen

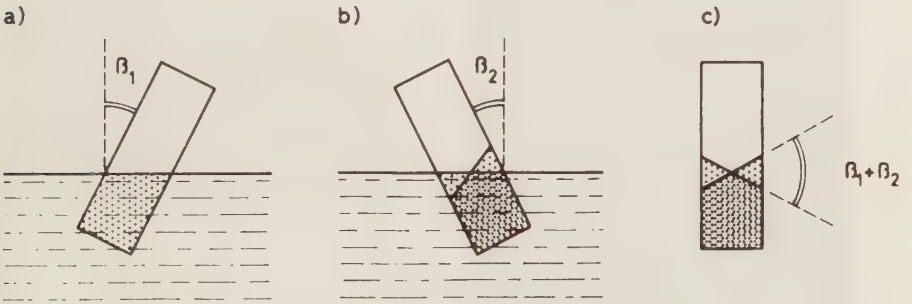


Fig. 24: Bildung einer punktförmigen Struktur = Kreuzung zweier Schichtgrenzen. Die Unterlage ist entsprechend Fig. 23 aufgebaut und mit drei Arachinsäureschichten hydrophobiert.
a) 1. Tauchvorgang, es zieht eine Doppelschicht auf
b) 2. Tauchvorgang, es zieht eine weitere Doppelschicht auf
c) Nach dem zweiten Tauchvorgang befinden sich auf der Probe zwei Schichtgrenzen, die sich in einem P u n k t kreuzen. Die beiden Schichtgrenzen schließen den Winkel $\beta = \beta_1 + \beta_2$ ein.

Winkeln in den - stets eine waagerechte Aufziehgrenze liefernden - monomolekularen Film eingetaucht wurden. Es wurde eine Methode entwickelt, die es gestattet, mehr als 100 solcher definiert hergestellter Kreuzungspunkte auf einem einzigen Objektträger zu erzeugen, indem einander kreuzende Streifen von Doppelschichten aufgezogen wurden. Zur makroskopischen Kontrolle der aufgezogenen Schichtsysteme wurde der Arachinsäure eine geringe Menge des fluoreszierenden Farbstoffs I beigemischt, und die Probe im UV-Licht betrachtet. Die Proben zeigten dann ein regelmäßiges Muster von hell und dunkel fluoreszierenden Feldern, je nach der Anzahl der an der betreffenden Stelle der Probe befindlichen übereinandergelagerten farbstoffhaltigen Schichten. Die elektronenmikroskopische Aufnahme eines so hergestellten Kreuzungspunktes zeigt Fig. 25. Man erkennt den Kreuzungspunkt und die Aufziehgrenzen, die unter einem spitzen Winkel aufeinander

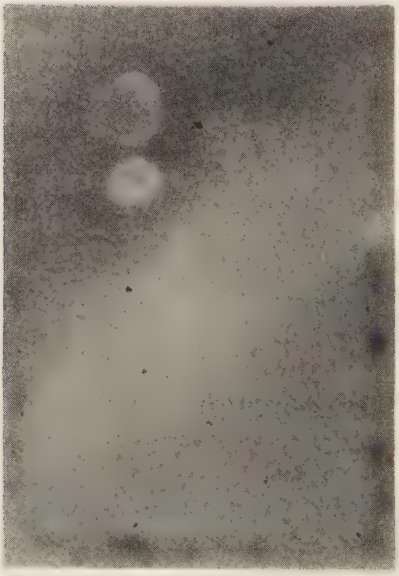


Fig. 25:
Maßstab: ⟷ = 10 000 Å
Elektronenmikroskopische Aufnahme des Kreuzungspunktes zweier Schichtgrenzen, die in spitzem Winkel aufeinander zulaufen. Die Helligkeitsverteilung ergibt sich entsprechend Fig. 24c: Oben und unten stehen der helle und der dunkle Sektor einander gegenüber, die Sektoren rechts und links zeigen die gleiche, mittlere Helligkeit.

zulaufen. Den Kreuzungspunkt zweier rechtwinklig aufeinander zulaufender Schichtgrenzen zeigt Fig. 26. Hier sind Kreuzungspunkt und Winkel noch in einem Kreis vom Radius 1 000 Å gut zu erkennen. Wenn man annimmt, daß sich in diesem Kreis 32 verschiedene Winkel voneinander unterscheiden lassen, so entspricht das der Speichermöglichkeit von $(32 = 2^5)$ 5 bit auf einer Fläche von $\pi \cdot (1\,000\,Å)^2$. Das entspricht der Speicherung von 1 bit in einem Quadrat von weniger als 800 Å Kantenlänge.

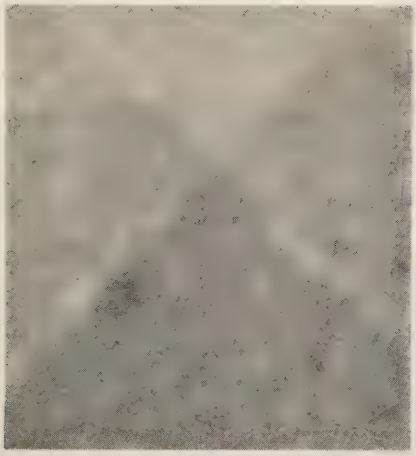


Fig. 26:
Maßstab: ⟷ = 1 000 Å
Elektronenmikroskopische Aufnahme des Kreuzungspunktes zweier Schichtgrenzen, die in rechtem Winkel aufeinander zulaufen. Die Helligkeitsverteilung ergibt sich entsprechend Fig. 24c. Die elektronenmikroskopische Vergrößerung dieser Aufnahme ist zehnmal so hoch, wie die der Fig. 25.

3.3. Untersuchung der Alterung der Schichten

Voraussetzung für eine solche Informationsspeicherung wäre allerdings, daß die einmal festgelegte Struktur auch über längere Zeit erhalten bleibt. Um dies festzustellen, wurde eine Folie mit mehreren Kreuzungspunkten auf eine Blende gebracht. Der eine Kreuzungspunkt wurde direkt nach Fertigstellung der Probe im Elektronenmikroskop photographiert (Fig. 27a). Der gleiche Punkt wurde nach drei Wochen im Elektronenmikroskop untersucht, wo er auf Grund der Kontamination [+] wiedererkannt wurde (Fig. 27b, Fig. 27c). Man erkennt praktisch keine Veränderungen. Ein anderer Kreuzungspunkt auf der gleichen Folie, der bei der ersten Untersuchung nicht bestrahlt worden war, bei der also auch keine Beeinflussung der Haltbarkeit der Struktur durch den Elektronenstrahl möglich ist, zeigt Fig. 28. Diese Aufnahme ist nach 28 Wochen gemacht worden. Es zeigt sich, daß die Schichtgrenzen noch gut zu erkennen sind, und daß die von monomolekularen Schichtsystemen gebildeten Strukturen auch im elektronenmikroskopischen Größenbereich haltbar bleiben. Ähnliche Ergebnisse findet BRÜNING [30] an Schichtsystemen, die durch Aufdampfen von Gold und anderen Substanzen beschattet worden waren.

[+] Der Elektronenstrahl ionisiert einige Moleküle des Restgases und des in den Objektraum diffundierten Pumpenöls. Diese Ionen bewegen sich im elektrischen Feld. Die negativen Ionen werden von der Probe angezogen und schlagen sich auf dem Objekt nieder, dessen Dicke sich dadurch mit einer Geschwindigkeit von etwa 1 Å pro Sekunde erhöht. Diese Dickenzunahme läuft zu Beginn der Bestrahlung dem in Kap. 3.1. erwähnten Massenverlust entgegen.

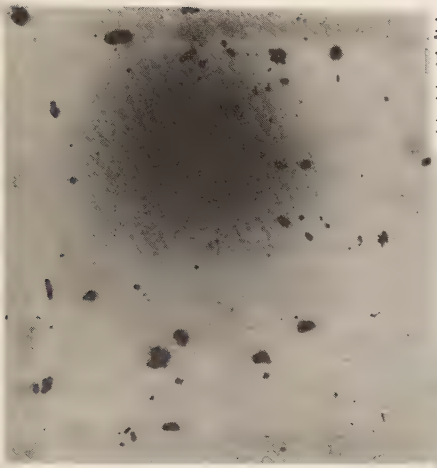


Fig. 27a:
Maßstab: ⟼⟻ = 10 000 Å
Kreuzungspunkt, direkt nach Herstellung der Probe aufgenommen.

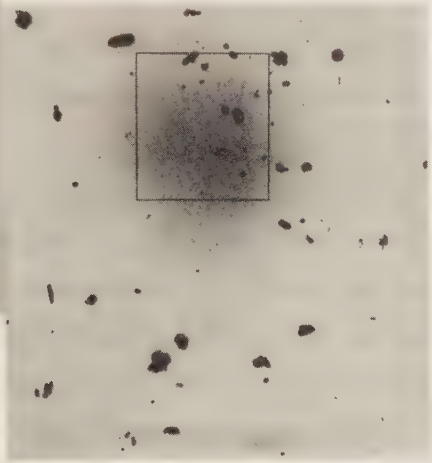


Fig. 27b:
Maßstab: ⟼⟻ = 10 000 Å
Derselbe Kreuzungspunkt, wie in Fig. 27a, jedoch nach drei Wochen aufgenommen.

Fig. 27c:
Maßstab: ⟼⟻ = 5 000 Å
Die Aufnahme entspricht Fig. 27b, jedoch andere Vergrößerung.

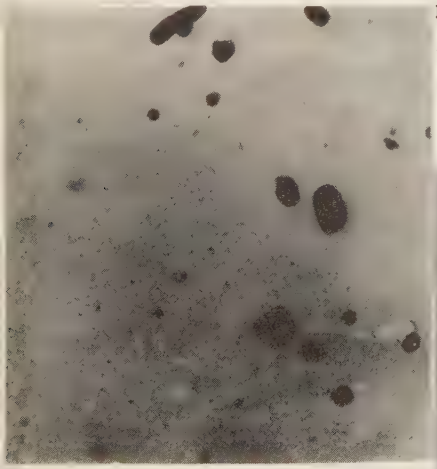


Fig. 28:
Maßstab: ⟼⟻ = 2 000 Å
Nicht kontaminierter Kreuzungspunkt, acht Wochen nach Herstellung aufgenommen.

4. Röntgenographische Untersuchungen

Es sollte untersucht werden, ob sich mit Hilfe von röntgenographischen Untersuchungen der Aufbau und die Struktur der Schichten weiter klären läßt. Sowohl Röntgenstrukturuntersuchung nach BRAGG, als auch die Röntgenfluoreszenzuntersuchung wurden angewandt.

4.1. Röntgenstrukturuntersuchung nach BRAGG

Bei dieser Methode der Röntgenstrukturuntersuchung wird die Intensität der von der Kristallfläche symmetrisch zum einfallenden Röntgenstrahl gestreuten Strahlung gemessen. Strahlungsquelle (Röntgenantikatode) und Strahlungsempfänger (Zählrohr) befinden sich auf der gleichen Seite der Probe. Wenn der Gangunterschied der an parallelen Netzebenen gestreuten Strahlung ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist, tritt Verstärkung der Strahlung auf. Die Wellenlänge errechnet sich aus der BGAGGschen Gleichung

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\vartheta \quad . \tag{22}$$

Hierin ist: d = Netzebenenabstand; λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung; ϑ = Glanzwinkel; n = 1, 2, 3, ..., entsprechend der 1., 2., 3., ... Ordnung der Reflexion.

Die Messung wird durchgeführt, indem man in einer Anordnung nach Fig. 29 bei $2\vartheta = 70°$ beginnend, ϑ verkleinert und die Intensität der reflektierten, im Zählrohr ankommenden Strahlung in Abhängigkeit von ϑ mit einem Schreiber schreibt. ϑ ändert sich synchron mit dem Papiervorschub des Schreibers. Es wird die $Cu_{K\alpha}$ - Strahlung benutzt, die eine Wellenlänge $\lambda = 1{,}5418$ Å besitzt. Für eine Arachinsäuredoppelschicht der Dicke $d = 55$ Å folgt bei der 1. Ordnung $n = 1$ für $\sin\vartheta$

$$\sin\vartheta = \frac{n\lambda}{2d} = \frac{1{,}5418\ \text{Å}}{2.55\ \text{Å}} = 0{,}0146$$

$$\vartheta = 0°50'$$

Bei so kleinen Werten von ϑ empfängt das Zählrohr bereits einen Teil der nicht vom Objekt gestreuten, direkten Röntgenstrahlung (vgl. Fig. 29 für $\vartheta \longrightarrow 0$). Das Reflexionsmaximum für $n = 1$ ist daher in den gemessenen Kurven nicht zu sehen, da es durch den ins Zählrohr fallenden direkten Strahl verdeckt wird. Es können also erst die höheren Ordnungen, von der 2. Ordnung an, ausgewertet werden.

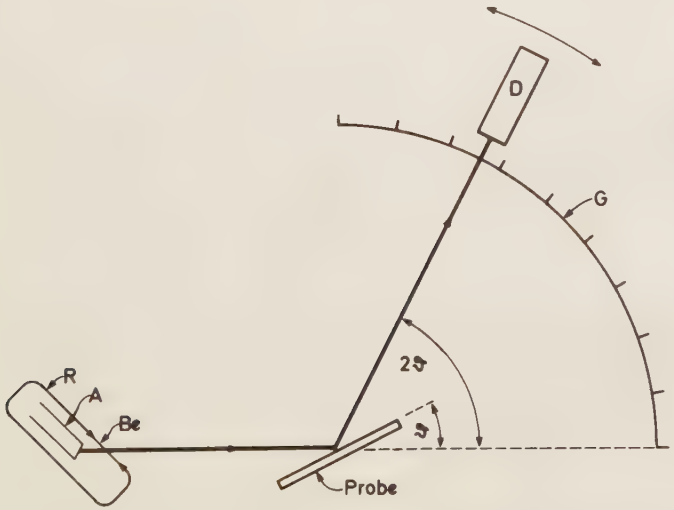


Fig. 29: Meßanordnung bei der Röntgenstrukturuntersuchung.

A	Antikatode	G	Goniometer
Be	Berylliumfenster	R	Röntgenröhre
D	Detektor (= Zählrohr)		

4.1.1. Umordnung von Schichtsystemen aus Arachinsäure

Zieht man auf einen hydrophobierten Glasobjektträger ein System aus fünf Doppelschichten auf, indem beim Eintauchen und beim Austauchen je eine Schicht aufgezogen wird, so erhält man ein Schichtsystem, dessen Aufbau Fig. 30a schematisch zeigt. Zieht man jeweils nur beim Eintauchen bzw. nur beim Austauchen Schichten auf, so erwartet man einen Aufbau der so erzeugten Schichtsysteme entsprechend Fig. 30b bzw. Fig. 30c. Es sollte untersucht werden, ob mit Hilfe der Röntgenstrukturuntersuchung nach BRAGG eine Unterscheidung der nach den verschiedenen Methoden aufgebauten Systeme möglich ist. Man sollte also z. B. erwarten, daß der Abstand zweier benachbarter identischer Netzebenen d in einem nach Fig. 30a hergestellten System etwa doppelt so groß ist, wie in einem System, das nach Fig. 30b oder nach Fig. 30c hergestellt ist. Da in den Fällen der Fig. 30b und der Fig. 30c der gleiche Netzebenenabstand von 55 Å

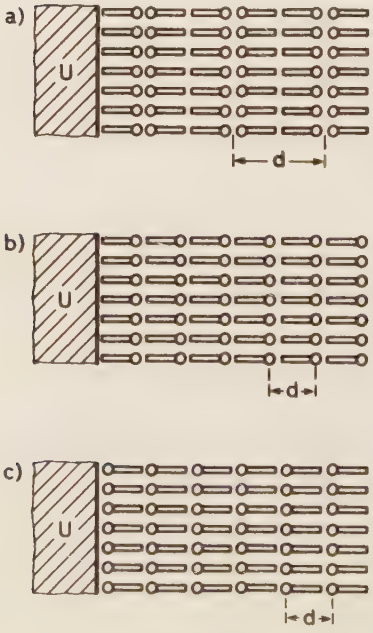


Fig. 30: Aufbau von verschiedenen Schichtsystemen.

a) Doppelschichten, beim Ein- und Austauchen auf hydrophober Unterlage aufgezogen.

b) Einfachschichten, beim Eintauchen auf hydrophober Unterlage aufgezogen.

c) Einfachschichten, beim Austauchen auf hydrophiler Unterlage aufgezogen.

wie im Falle der Fig. 30a gefunden wird, muß geschlossen werden, daß beim Aufziehen nach dem Schema der Fig. 30b oder der Fig. 30c ebenfalls Schichtsysteme aus Doppelschichten entstehen. Untersuchungen von TILLMANN und DREIZLER [31], die solche Systeme mit der Methode des strahlungslosen Energieübergangs untersuchten, bestätigen diese Ergebnisse und zeigen, daß die Umordnungen nicht erst durch die Röntgenstrahlen hervorgerufen werden, sondern wahrscheinlich direkt nach dem Aufzeihen stattfinden.

4.1.2. Untersuchung einer gealterten Probe

Die in Kap. 2.3. gemachten polarisationsmikroskopischen Untersuchungen ließen bei den gealterten Proben keine Bildung von Kriställchen erkennen. Es sollte daher geklärt werden, ob sich mit Hilfe der Röntgenstrukturuntersuchung eine Bildung von Kriställchen, die aus dem Schichtsystem entstanden sein könnten, nachweisen läßt. Fig. 31a und Fig. 31b zeigen die mikrophotographische Dunkelfeldaufnahme bzw. Phasenkontrastaufnahme eines Glasobjektträgers mit aufgezogenem Schichtsystem. Das Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung dieser Probe zeigt Fig. 32a. In dieser Figur sind keine Identitätsabstände zu sehen, die auf das Vorhandensein von Kristallen schließen lassen. Es fehlen die bei Arachinsäurekristallen und Cadmiumstearatkristallen auftretenden Maxima, Fig. 32b, die beide für $2\vartheta > 20°$, entsprechend einem Kristallgitter-Netzebenenabstand von $d < 4$ Å ausgeprägte Intensitätsmaxima liefern. Daraus wurde abgeschätzt, daß höchstens 5 % der Schicht in Form von Kriställchen vorliegen kann.

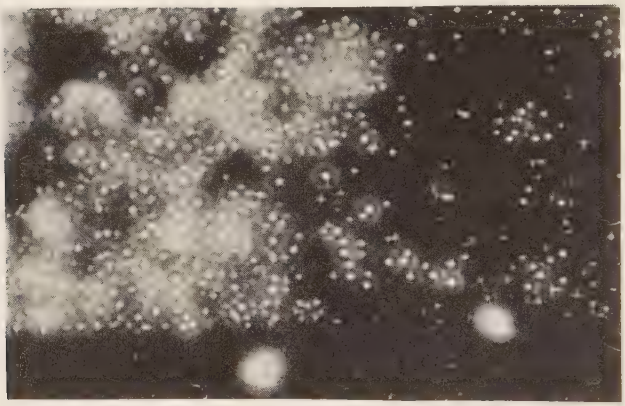


Fig. 31a: Maßstab: ⊢——⊣ = 10 µm = 0,01 mm

Dunkelfeld-Mikrophotographie der Probe, an der die Röntgenstrukturuntersuchung der Fig. 32a durchgeführt wurde.

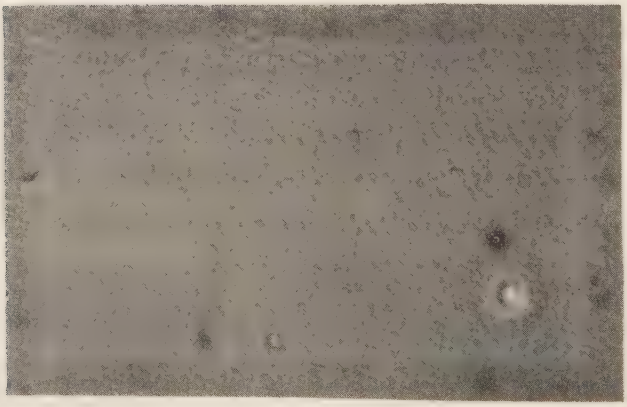


Fig. 31b: Maßstab: ⊢——⊣ = 10 µm = 0,01 mm

Phasenkontrast-Mikrophotographie, zum gleichen Zeitpunkt wie Fig. 31a aufgenommen. Es ist derselbe Objektausschnitt wie in Fig. 31a dargestellt.

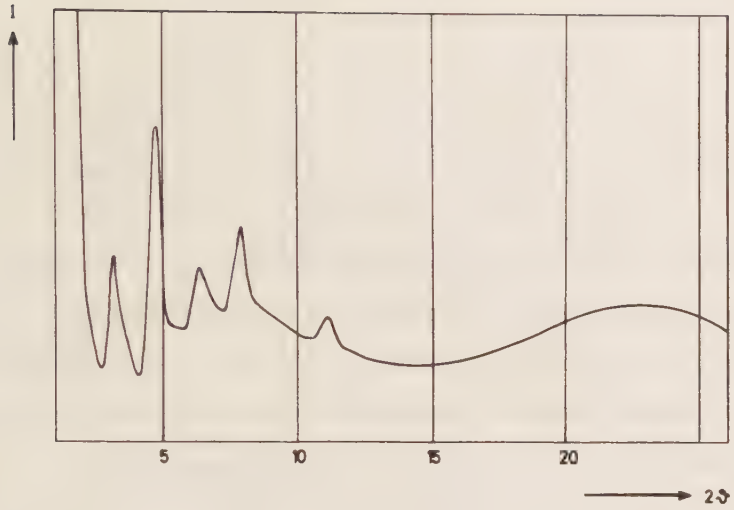


Fig. 32a: Intensität I des reflektierten Röntgenstrahls in Abhängigkeit vom Winkel 2ϑ. Die Messung wurde an der Probe durchgeführt, deren Mikrophotographie Fig. 31 zeigt.

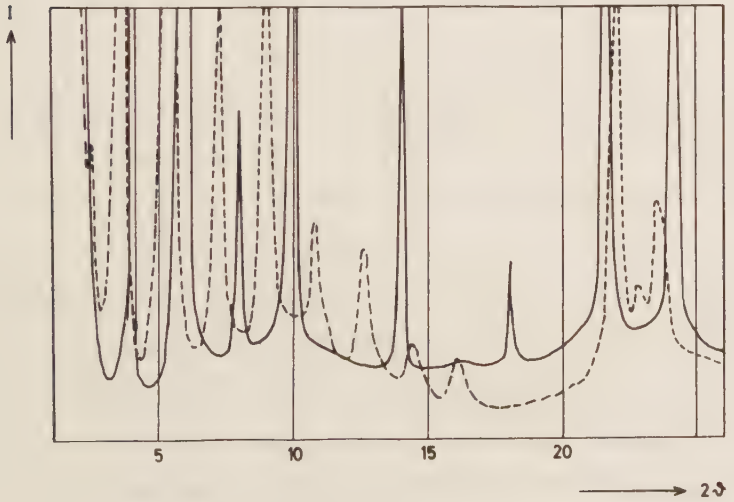


Fig. 32b: Intensität I des reflektierten Röntgenstrahls in Abhängigkeit vom Winkel 2ϑ.
Ausgezogene Kurve: Arachinsäurekriställchen
Striche: Cadmiumstearatkriställchen

4.2. Röntgenfluoreszenzuntersuchung

Wie in der Einleitung dieser Arbeit angemerkt wurde, bestehen die Arachinsäureschichten stets zu einem Teil aus Arachidat. Das molare Verhältnis von freier Säure zu Salz in monomolekularen Schichtsystemen ist bereits von mehreren Autoren untersucht worden [32] [33] [34] [35]. Über den Cadmiumarachidatgehalt von Arachinsäureschichten in Abhängigkeit vom pH-Wert des Bades, von dem diese Schichten aufgezogen wurden, sind noch keine quantitativen Untersuchungen bekannt. Es sollte untersucht werden, ob es mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse möglich ist, den Cadmiumgehalt der Schichten in Abhängigkeit vom pH-Wert des Bades, von dem die Schichten aufgezogen wurden, zu bestimmen.

4.2.1. Aufbau der Proben

Die Proben wurden hergestellt, indem die Schichten auf eine 6 µm dicke Mylarfolie (Polyesterfolie, Firma Du Pont de Nemours) bei verschiedenem pH-Wert der Badflüssigkeit aufgezogen wurden. Da die Oberfläche der Folie hydrophob ist, zieht immer eine gerade Zahl von Schichten auf der Vorder- und auf der Rückseite der Folie auf. Es wurden auf die Vorder- und die Rückseite je 10 Doppelschichten aufgezogen, so daß sich auf jeder Probe im Ganzen 40 Schichten befanden. Von einer 100 m-Rolle der 10 cm breiten Folie wurde auf einer sauberen Unterlage (Filtrierpapier) mit einem Skalpell jeweils ein $4{,}5 \cdot 11\ cm^2$ großes Stück Folie herausgeschnitten. Dieses Folienstück wurde in eine Halterung (Fig. 33a) eingeklemmt und durch Drehen der Haltestifte (H) gespannt. Die Schichten wurden nun - durch wiederholtes Ein- und Austauchen dieser Halterung - in gleicher Weise auf die Folie aufgezogen,

wie für die Gläschen beschrieben. Es wird eine Fläche von etwa $4{,}5 \cdot 5$ cm² gleichmäßig beschichtet. Für die Probenhalterung der Röntgenfluoreszenzapparatur (Fig. 33b) wird eine beschichtete Fläche von mindestens 3 cm Durchmesser benötigt. Von dieser Fläche wird ein Teilstück von etwa 1 cm² von der Röntgenröhre bestrahlt. Während der Messung in der Röntgenfluoreszenzapparatur dreht sich die Probenhalterung um ihre Achse, damit bei ungleichmäßiger Beschichtung der Folie während der Messung über die ganze Folienfläche gemittelt wird. Die

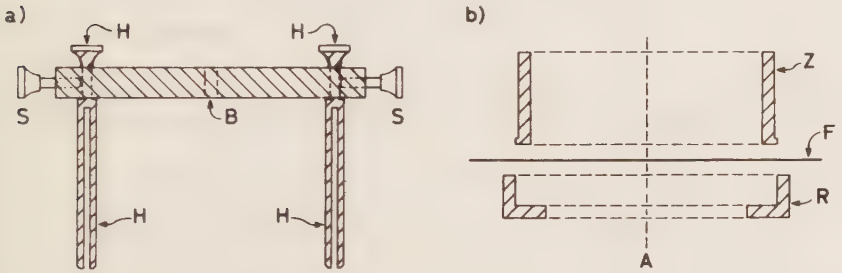


Fig. 33: Folienhalterungen

a) Halterung aus V2A-Stahl zum Aufziehen von monomolekularen Schichten auf Folien.
   - B Loch zur Befestigung der Halterung an der Tauchvorrichtung
   - H Geschlitzte Haltestifte
   - S Feststellschrauben

b) Halterung aus Aluminium zum Halten der Proben in der Röntgenfluoreszenzapparatur.
   - A Achse, um die sich die Probenhalterung während der Messung dreht
   - F Folie mit aufgezogenem Schichtsystem
   - R L-förmiger Ring
   - Z Zylindrische Halterung

   Die Folie wird an der zylindrischen Halterung festgeklemmt, indem der Ring R auf die Halterung Z aufgeschoben wird.

Folie mit dem aufgezogenen Schichtsystem eignet sich besonders gut als Präparat für die Messung in der Röntgenfluoreszenzapparatur: Zum einen, da die Röntgenstrahlung die eine Seite der Schicht bereits trifft, bevor sie durch die Folie gegangen und dadurch geschwächt ist. Zum anderen sind die normalerweise gemessenen Proben (z. B. ein auf die Folie gestreutes Pulver) ungleichmäßig dick auf der Folie verteilt, so daß in den tieferen Schichten des Pulvers nur noch eine geringere Intensität der Röntgenstrahlung vorhanden ist. Bei solchen Pulverproben muß immer die Absorption der Röntgenstrahlung in der Probe ermittelt werden. Diese Schwierigkeit tritt hier nicht auf, da sich das zu untersuchende Kation in dem extrem dünnen, gleichmäßig aufgezogenen Schichtsystem befindet. Die Probenhalterung wird in die Röntgenfluoreszenzapparatur (Vakuumspektrograph PW 1540, 1 KW-Röhre mit Wolfram-Anode, Betriebsdaten: 50 KV, 20 mA; Firma Philips) gebracht. Bei der Winkeleinstellung für $Cu_{K\alpha_{1/2}}$, $2\vartheta = 15{,}35°$, wurden jeweils die Impulse gezählt, die in 200 s aufgefangen wurden. Fig. 34 zeigt den Aufbau der Meßanordnung schematisch.

4.2.2. Ergebnisse

Fig. 35 zeigt die Anzahl der gemessenen Impulse in Abhängigkeit vom pH-Wert des Bades, von dem das Schichtsystem aufgezogen worden war. Aus der Kurve ergibt sich ein pK-Wert der Arachinsäure auf der Wasseroberfläche von etwa 5,9. Fast den gleichen Wert findet auch BÜCHER [36] aus Messungen des Oberflächenpotentials mit einem Schwingkondensator. Aus der Kurve ergibt sich ebenfalls, daß der Salzgehalt der Schichten oberhalb eines pH-Wertes von 8 nur noch wenig ansteigt. Da sich die Arachinsäure in Benzol löst, das Cadmiumarachidat jedoch in

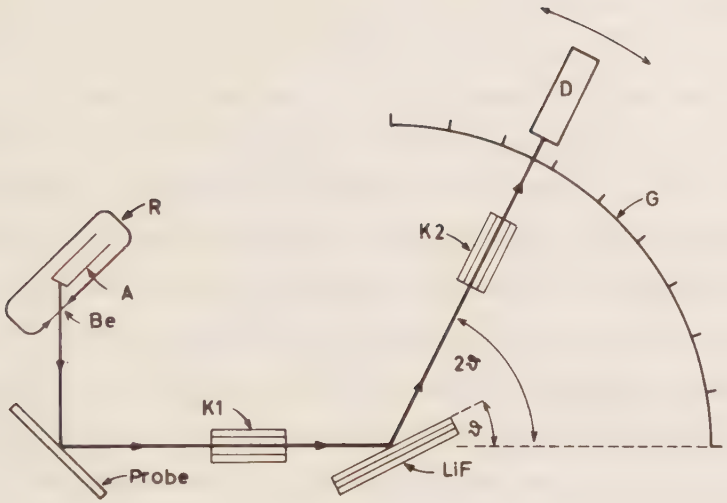


Fig. 34: Meßanordnung der Röntgenfluoreszenzapparatur, schematisch

A	Antikatode	K	Kollimator
Be	Berylliumfenster	LiF	Lithiumfluoridkristall
D	Strahlungsdetektor	R	Röntgenröhre
G	Goniometer	ϑ	Glanzwinkel

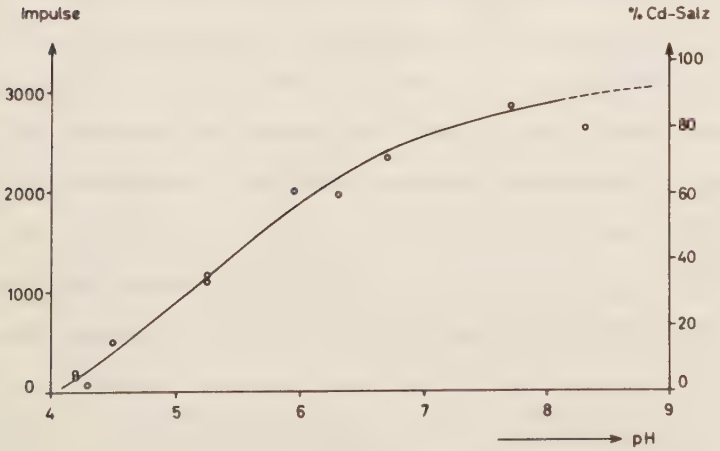


Fig. 35: Anzahl der Impulse und Salzgehalt der Schichten in Prozent Cadmiumarachidat als Funktion des pH-Wertes des Bades, von dem die Schichten aufgezogen worden waren.

Benzol unlöslich ist, kann man den Salzgehalt der Schichten qualitativ feststellen [4 5 6], indem man ein Schichtsystem der optischen Dicke $n \cdot d = \lambda/4$ (für $\lambda = 540$ nm und $n = 1{,}52$ ergeben sich bei einer Dicke von 27,5 Å je Schicht 32 Schichten) auf einen Glasobjektträger aufzieht und den so präparierten Objektträger zur Hälfte in Benzol taucht. Das Benzol löst die freie Arachinsäure aus der Schicht heraus. Die optische Dicke des Schichtsystems wird dadurch an dieser Stelle geringer. Man erkennt das deutlich beim Betrachten des Gläschens unter dem gleichmäßig erleuchteten Tageshimmel oder unter einer Leuchtstoffröhre. Bei einem pH-Wert von 8,5 läßt sich kein Unterschied zwischen den beiden Gläschenhälften feststellen. Hieraus kann geschlossen werden, daß praktisch alle Arachinsäure als Cadmiumarachidat vorliegt. Bei zwanzig Doppelschichten und der Annahme von 100 % Salzgehalt würden sich auf der Probe etwa $1{,}51 \cdot 10^{-6}$ g Cadmium pro cm² befinden. Bei diesen geringen Cadmiummengen liegt die Zahl der gemessenen Impulse nur wenig über dem Grundrauschen der Apparatur. Die Meßgenauigkeit läßt sich bei der verwendeten Apparatur nicht dadurch erhöhen, daß man über längere Zeit mißt, da wegen der geringen Langzeitkonstanz der Nullpunkt der Apparatur (= gemessene Impulszahl pro Zeiteinheit, ohne Probe) wandert. Die Streuung der Meßwerte beruht auf diesen Nullpunktschwankungen und nicht auf Schwankungen in der Salzkonzentration der Schichten.

Es zeigt sich, daß die Bestimmung des Kationengehaltes monomolekularer Schichtsysteme mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse einfach und genau möglich ist. Mit einer modernen Apparatur dürfte es mit dieser Methode möglich sein, den Salzgehalt einer einzigen monomolekularen Schicht festzustellen.

5. Untersuchung der Mischbarkeit oberflächenaktiver Substanzen in monomolekularen Filmen

Bei den in Kap. 2. und Kap. 3. gemachten Untersuchungen wurden gemischte Filme aus Arachinsäure und einem stearylsubstituierten Cyaninfarbstoff verwendet. Zur Entscheidung der Frage, ob es sich bei diesen monomolekularen Filmen um echte Mischungen, entsprechend dem Schema der Fig. 2 handelt, oder ob Arachinsäure und Farbstoff als getrennte Phasen nebeneinander vorliegen, können die Schubflächenisotheremen der einzelnen Komponenten und der Mischung herangezogen werden [10]+. Es wurde ebenfalls versucht, diese Frage mit Hilfe des Elektronenmikroskops zu klären.

5.1. Untersuchung mit Hilfe von Schubflächenisothermen

5.1.1. Allgemeines, Meßanordnung

Schubflächenisothermen erhält man, wenn man bei konstanter Temperatur den Schub, den eine monomolekulare Schicht auf ihre Begrenzungsränder ausübt, als Funktion der Fläche, die e i n e m Molekül in diesem Film zur Verfügung steht, aufträgt. Im Falle von Mischfilmen, die aus mehreren Komponenten bestehen, geben die Schubflächenisothermen Aufschluß darüber, ob diese Komponenten im gemischten Film eine echte Mischung bilden, oder ob mehrere Phasen nebeneinander vorliegen: Bei Übereinstimmung der gemessenen Schub-

---

+ BÜCHER et al. verwendeten die Methode des strahlungslosen Energieübergangs zwischen monomolekularen Farbstoffilmen zur Untersuchung der Mischbarkeit monomolekularer Filme aus Arachinsäure und einem Farbstoff [40].

flächenisothermen einer Mischschicht mit der durch Superposition der Isothermen der reinen Komponenten errechneten Schubflächenisotherme liegt keine echte Mischung vor. Dieses Ergebnis folgt auch aus der Anwendung der Phasenregel auf monomolekulare Filme [1], wenn unabhängig vom Mischungsverhältnis der Komponenten der Kollaps des Films bei demselben Schub eintritt.

Die Schubflächenisothermen wurden bei 24°C mit einer von BÜCHER entwickelten Apparatur gemessen: Einige Tropfen der benzolischen Lösung der filmbildenden Substanzen wurden auf der Badoberfläche gespreitet. Nach Verdampfen des Lösungsmittels komprimiert ein motorisch bewegter Schwimmer den monomolekularen Film. Die Geschwindigkeit der Flächenabnahme betrug 5 $Å^2 \cdot Molekül^{-1} \cdot Minute^{-1}$. Der Schub, den der Film auf seine Begrenzungsränder ausübt, wird während der Kompression mit einer Filmwaage nach LANGMUIR [2] gemessen und von einem Schreiber aufgeschrieben. Der Vorschub des Schwimmers läuft synchron mit dem Papiervorschub des Schreibers, so daß die Abszisse des Schreiberdiagramms linear in $Å^2 \cdot Molekül^{-1}$ eingeteilt werden kann.

5.1.2. Ergebnisse

Fig. 36 zeigt die so erhaltenen Schubflächenisothermen monomolekularer Filme, die durch Spreiten des Farbstoffs I (Kurve 1) und der Mischungen dieses Farbstoffs mit Arachinsäure (Kurven 2, 3 und 4) erhalten wurden. Das molare Mischungsverhältnis f von Farbstoff I zu Arachinsäure beträgt f = 1 : 2 (Kurve 2), f = 1 : 5 (Kurve 3) und f = 1 : 10 (Kurve 4). Kurve 5 zeigt die Schubflächenisotherme des reinen Arachinsäurefilms. Kurve 3a zeigt die berechnete Schubflächenisotherme eines gemischten Films, die durch Superposition

der Isothermen des reinen Farbstoffs und der reinen Arachinsäure im molaren Mischungsverhältnis f = 1 : 5 erhalten wurde. Die berechnete Kurve weicht von der gemessenen deutlich ab. Der Schub, bei dem der Kollaps des Mischfilms erfolgt, ist abhängig vom Mischungsverhältnis der Komponenten. Daraus folgt, daß dieser Farbstoff mit Arachinsäure monomolekulare Filme bildet, bei denen es sich um echte Mischungen handelt.

Bei Untersuchungen an monomolekularen Mischfilmen aus Farbstoff II [7] (Fig. 37) und Arachinsäure stellte WIEGAND [38] fest, daß dieser Merocyaninfarbstoff in der Mischschicht nur bis zu einer bestimmten oberen Grenze des Schubes einen Flächenbedarf zeigt. Diese obere Schubgrenze ist vom molaren Mischungsverhältnis von Farbstoff zu Arachinsäure unabhängig. Bei erhöhtem Schub bleibt nur der Flächenbedarf der Arachinsäure übrig. Die Schubflächenisothermen gemischter Filme, die durch Spreiten benzolischer Lösungen von Farbstoff II und Arachinsäure erhalten wurden, zeigt Fig. 38, Kurve 2 bis Kurve 4. Das molare Verhältnis f von Farbstoff II zu Arachinsäure beträgt f = 1 : 2 (Kurve 2), f = 1 : 5 (Kurve 3) und f = 1 : 10 (Kurve 4). Fig. 38, Kurve 1 bzw. Kurve 5, zeigen die Schubflächenisotherme des reinen Farbstoffilms bzw. des reinen Arachinsäurefilms. Die berechnete Schubflächenisotherme eines gemischten Films, die durch Superposition der Schubflächenisothermen des reinen Farbstoffs (Kurve 1) und der reinen Arachinsäure (Kurve 5) im molaren Mischungsverhältnis f = 1 : 5 erhalten wurde (Kurve 3a), stimmt mit der gemessenen Kurve gut überein. Aus den Isothermen ist ferner zu entnehmen, daß unabhängig vom Mischungsverhältnis der Kollaps des Films bei ca. 33 dyn/cm eintritt. Daraus folgt, daß Farbstoff II und Arachinsäure im gemischten Film getrennte Phasen bilden.

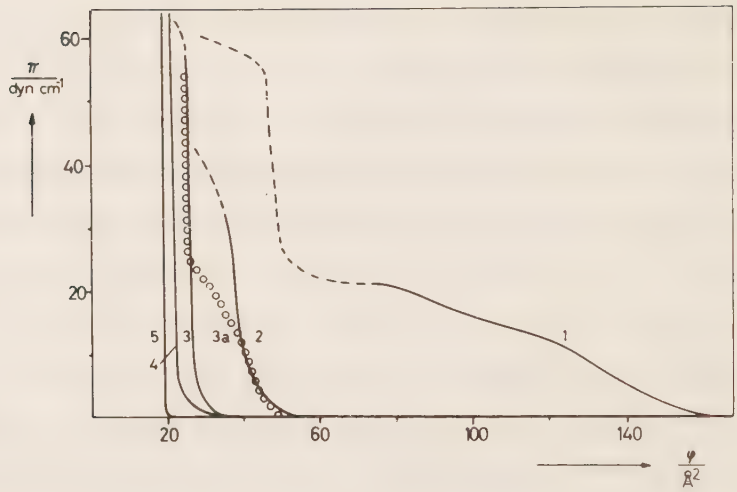


Fig. 36: Schubflächenisothermen von Farbstoff I und Arachinsäure, allein und gemischt gespreitet.
Substrat: 2,5 • 10^{-4} molare Lösung von Cadmiumchlorid ($CdCl_2 \cdot 2½\ H_2O$) in bidestilliertem Wasser, 24°C, pH 5,5.
Abszissenmaßstab φ: Mittlere Fläche pro Farbstoffmolekül (Kurve 1) bzw. pro Arachinsäuremolekül (Kurven 2 bis 5).
Ordinatenmaßstab π: Schub, der auf den monomolekularen Film ausgeübt wird in dyn/cm.
Kurve 1: Farbstoff allein
Kurve 2: Mischung aus Farbstoff und Arachinsäure, molares Mischungsverhältnis f = 1 : 2
Kurve 3: Mischung, f = 1 : 5
Kurve 4: Mischung, f = 1 : 10
Kurve 5: Arachinsäure allein
Kurve 3a (oooooo): Superposition für f = 1 : 5, berechnet aus den Kurven 1 und 5.

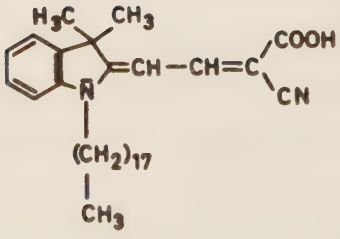


Fig. 37:
Farbstoff II:
1-Octadecyl-3,3-dimethyl-2-(3'-cyano-3'-carboxy-allyliden)-indolin.

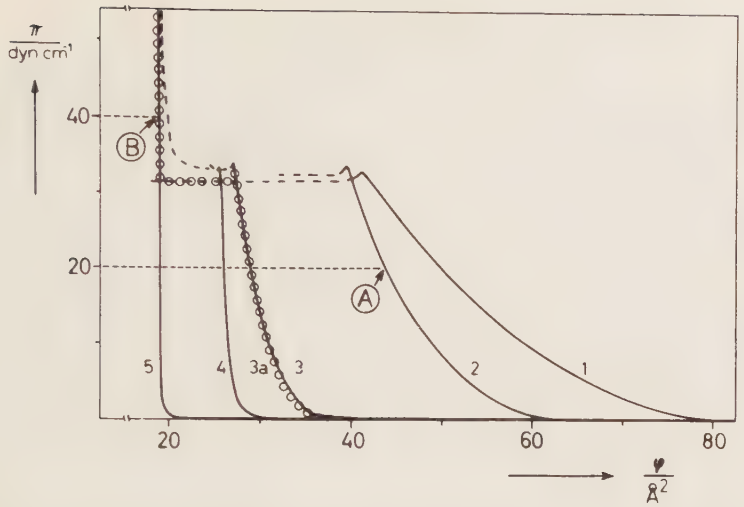


Fig. 38: Schubflächenisothermen von Farbstoff II und Arachinsäure, allein und gemischt gespreitet.
Substrat: 2,5 · 10^{-4} molare Lösung von Cadmiumchlorid ($CdCl_2 \cdot 2½\ H_2O$) in bidestilliertem Wasser, 24°C, pH 5,5.
Abszissenmaßstab φ: Mittlere Fläche pro Farbstoffmolekül (Kurve 1) bzw. pro Arachinsäuremolekül (Kurven 2 bis 5).
Ordinatenmaßstab π: Schub, der auf den monomolekularen Film ausgeübt wird in dyn/cm.
Kurve 1: Farbstoff allein
Kurve 2: Mischung aus Farbstoff und Arachinsäure, molares Mischungsverhältnis f = 1 : 2
Kurve 3: Mischung, f = 1 : 5
Kurve 4: Mischung, f = 1 : 10
Kurve 5: Arachinsäure allein
Kurve 3a (oooooo): Superposition für f = 1 : 5, berechnet aus den Kurven 1 und 5.
Punkte A) und B) siehe Text.

5.2. Untersuchung mit Hilfe des Elektronenmikroskops

Im Falle des Mischfilms von Farbstoff II und Arachinsäure läßt sich das Verschwinden jeglichen Flächenbedarfs des Farbstoffs II beim Überschreiten eines bestimmten Schubes anschaulich deuten, wenn man sich vorstellt, daß die aus Farbstoff II bestehenden Bezirke aus dem monomolekularen Film herausgedrückt werden, wenn der Schub auf über 33 dyn/cm ansteigt. Unterhalb von 33 dyn/cm liegen die beiden Phasen nebeneinander als monomolekularer Film vor. Es sollte untersucht werden, ob sich dieses Herausdrücken des Farbstoffs elektronenmikroskopisch nachweisen läßt.

5.2.1. Herstellung der Proben

Als Probenunterlage wurde ein nach Kap. 3.1. hergestellter Objektträger verwendet. Auf die eine Hälfte wurde bei einem Schub von 20 dyn/cm eine Mischschicht von Farbstoff II mit Arachinsäure aufgezogen. Das molare Verhältnis von Farbstoff II zu Arachinsäure betrug f = 1 : 2. Wie sich aus Fig. 38 für dieses Mischungsverhältnis und für einen Schub von 20 dyn/cm ergibt (Punkt (A) in Fig. 38), sollte bei diesem Schub der Farbstoff noch nicht aus der monomolekularen Schicht herausgedrückt sein. Beim Austauchen des Gläschens wurde bei 20 dyn/cm reine Arachinsäure aufgezogen. Auf die andere Hälfte des Gläschens wurde das gleiche Schichtsystem, jedoch bei 40 dyn/cm aufgezogen, da bei diesem Schub der Farbstoff nach Fig. 38 schon aus der monomolekularen Schicht herausgedrückt ist (Punkt B) in Fig. 38). Beim Austauchen des Gläschens wurde bei 40 dyn/cm reine Arachinsäure aufgezogen. Fig. 39 zeigt den Aufbau der Probe. Das Schichtsystem wurde nach Fig. 23 abgelöst und auf Blenden übertragen. Die Blenden wurden im Vakuum unter einem Winkel von etwa 8° mit Gold bedampft [30].

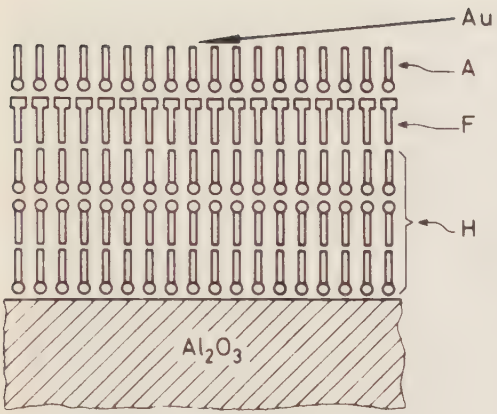


Fig. 39:
Schematischer Aufbau der im Elektronenmikroskop untersuchten Probe.
A = Arachinsäure-Deckschicht; Al_2O_3 = Aluminiumoxid-Trägerfolie; F = Farbstoffhaltige Schicht; H = Hydrophobierung aus drei Arachinsäureschichten. In Pfeilrichtung wurde unter einem Winkel von 8° Gold (Au) aufgedampft.

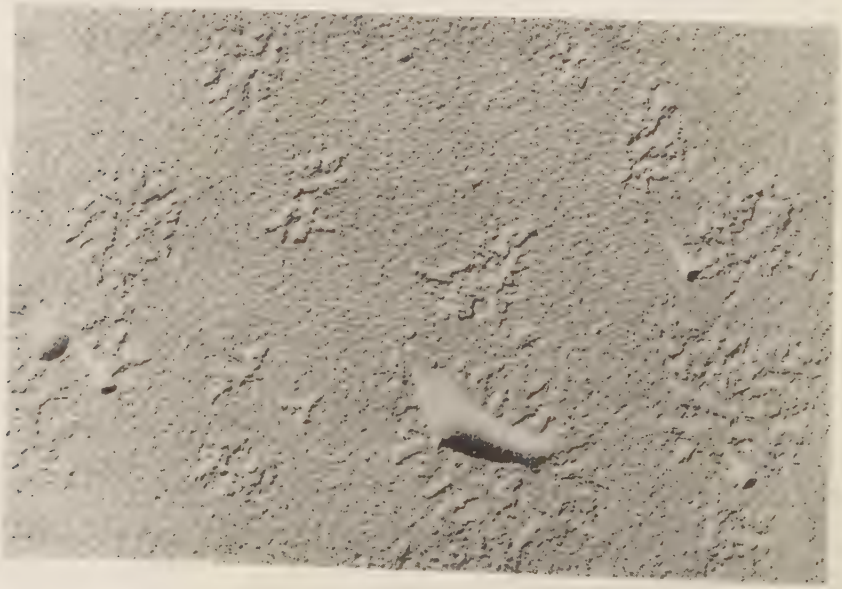
5.2.2. Ergebnisse

Fig. 40 zeigt die elektronenmikroskopische Aufnahme der mit 20 dyn/cm aufgezogenen Probe. Fig. 41 zeigt die Aufnahme der bei 40 dyn/cm aufgezogenen Probe. Man erkennt in Fig. 40, daß sich zwei verschiedene Phasen schollenartig nebeneinander befinden. In Fig. 41 sollte der Farbstoff bereits aus der Schicht herausgedrückt sein. Die Verwerfungen, die beim Übereinandergleiten der beiden Phasen entstanden sind, sind deutlich erkennbar. Die elektronenmikroskopische Aufnahme zeigt, daß bei einem Schub von 40 dyn/cm der Farbstoff II aus dem monomolekularen Film herausgedrückt ist. Die Schlußfolgerungen zu Kap. 5.2. sind damit bestätigt. BÜCHER et al. finden aus der Messung der Energiewanderung zwischen monomolekularen Farbstoffschichten einen Durchmesser der Aggregate von 200 Å [40]. Aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen ergibt sich ein Wert, der etwa zehnmal höher liegt.

Fig: 40: Bei 20 dyn/cm aufgezogen. Maßstab: ⟼ = 2 000 Å

Elektronenmikroskopische Aufnahmen von nach Fig. 39 aufgezogenen und mit Gold beschatteten Schichtsystemen.

Fig. 41: Bei 40 dyn/cm aufgezogen. Maßstab: ⟼ = 2 000 Å



6. Anhang

Einige Proben, auf die nach Kap. 3.1. Schichtgrenzen aufgezogen worden waren, wurden unter einem Winkel von 20° zur Schichtebene mit blauem Wolframoxid bedampft. Es sollte untersucht werden, ob die Schichtgrenzen dadurch im Elektronenmikroskop deutlicher sichtbar werden. Die Proben wurden jedoch einige Stunden nach der Beschattung trübe und zeigten eine körnige Struktur. Fig. 42 zeigt die elektronenmikroskopischen Aufnahmen einer solchen Probe. Man erkennt die Schichtgrenze als helle diagonal verlaufende Linie. Wesentlich bessere Ergebnisse findet BRÜNING [30], der die Schichtgrenzen mit anderen Substanzen (Gold, Silber, Cadmiumsulfid) beschattete.

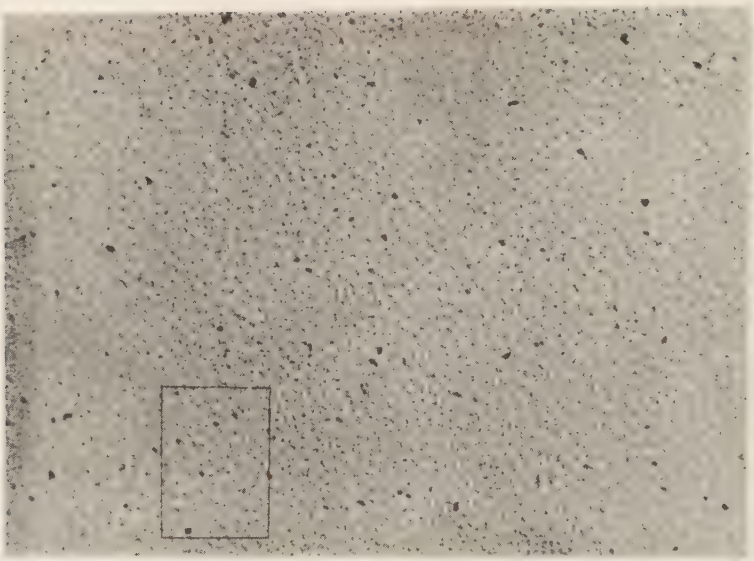


Fig. 42a: (oben)
Maßstab: ⟷ = 5 000 Å
Elektronenmikroskopische Aufnahme einer mit blauem Wolframoxid beschatteten Schichtgrenze.

Fig. 42b: (links)
Maßstab: ⟷ = 1 000 Å
Ausschnittvergrößerung von Fig. 42a.

7. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit sollte die Struktur monomolekularer Filme und Schichtsysteme untersucht werden. Zur Ermittlung dieser Struktur wurden einige physikalische Untersuchungsmethoden erstmals herangezogen.

Die Absorption eines Farbstoffs in einem monomolekularen Schichtsystem hängt vom Abstand des Farbstoffs von der Grenzfläche Schichtsystem-Luft ab, da diese Grenzfläche reflektiert. Durch diese Reflexion bilden sich Interferenzen, die die Feldstärke des Meßlichtes am Orte des Farbstoffmoleküls beeinflussen. Entsprechend hängt die Fluoreszenzintensität eines Farbstoffs stark vom Abstand dieses Farbstoffs von einem Spiegel ab. An Stelle von monomolekularen Schichten wurde als Abstandhalter erstmals Aluminiumoxid verwendet, das durch anodische Oxydation von Aluminium in reproduzierbarer Dicke hergestellt werden kann. Die experimentellen und theoretischen Untersuchungen liefern gut übereinstimmende Ergebnisse und zeigen, daß die aufgebauten Systeme die erwartete Struktur besitzen.

Die Untersuchung der Schichtgrenzen monomolekularer Schichten mit dem Elektronenmikroskop zeigt, daß sich das Elektronenmikroskop sehr gut für die Untersuchung solcher Schichtgrenzen eignet. Als Träger des Schichtsystems wurden für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen erstmals Aluminiumoxidfolien verwendet. Diese Folien besitzen eine besonders hohe thermische Stabilität. Es konnte gezeigt werden, daß die Schichtgrenzen auch im elektronenmikroskopischen Größenbereich völlig geradlienig verlaufen. So konnte der Kreuzungspunkt zweier Schichtgrenzen noch in einem Kreis vom Radius 1 000 Å erkannt werden. Daraus wurde abgeschätzt, daß sich mit den Schichten 1 bit in einem Quadrat von weniger als 800 Å Kantenlänge speichern läßt.

Mit Hilfe der Röntgenstrukturuntersuchung wurde der Netzebenenabstand in den Arachinsäureschichtsystemen zu 55 Å bestimmt. Das Verfahren wurde ebenfalls erfolgreich zur Untersuchung von Umordnungen in Schichtsystemen herangezogen. An gealterten Proben ließ sich keine Umordnung unter Kristallbildung der Schichtsysteme nachweisen.- Die Röntgenfluoreszenzuntersuchung konnte zur Bestimmung des Salzgehaltes von Schichtsystemen aus Cadmiumarachidat-Arachinsäure herangezogen werden. Mit dieser Methode wurde festgestellt, daß bei einem pH-Wert von 6 etwa die Hälfte der Arachinsäure als Salz vorliegt.

Die Messung der Schubflächenisothermen von monomolekularen Mischfilmen ergab, daß die Mischungskomponenten im monomolekularen Film eine echte Mischung bilden, wenn der Film aus einem stearyl-substituierten Cyaninfarbstoff und aus Arachinsäure besteht. Im Falle der Mischung eines stearylsubstituierten Merocyaninfarbstoffs mit Arachinsäure zeigte es sich, daß die Filme sich entmischen: Im monomolekularen Film liegen Bereiche aus Farbstoff und Bereiche aus Arachinsäure getrennt nebeneinander vor. Die mit Hilfe der Schubflächenisothermen erhaltenen Ergebnisse konnten durch elektronenmikroskopische Untersuchungen gestützt werden.

8. Literaturverzeichnis

[1] A. POCKELS, Nature, 43, 437 (1891). Brief von A. Pockels an Lord Rayleigh.

J. EGGERT, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Seite 704, Verlag Steinkopf und Härtel, Stuttgart 1960.
Beschreibung der von A. Pockels verwendeten Versuchsapparatur.

[2] I. LANGMUIR, Met. Chem. Eng. 15, 468 (1916)
J. Am. Chem. Soc. 38, 2221 (1916)
J. Am. Chem. Soc. 39, 1848 (1917)
Trans. Faraday Soc. 15, 62 (1919)

[3] W. D. HARKINS et al., J. Am. Chem. Soc. 39, 354 (1917)
J. Am. Chem. Soc. 39, 541 (1917)

W. D. HARKINS und L. E. ROBERTS, J. Am. Chem. Soc. 44, 656 (1922)

[4] K. B. BLODGETT, J. Am. Chem. Soc. 56, 495 (1934)
J. Am. Chem. Soc. 57, 1007 (1935)

[5] K. B. BLODGETT und I. LANGMUIR, Phys. Rev. 51, 964 (1937)

I. LANGMUIR und J. SCHAEFER, J. Am. Chem. Soc. 59, 1406 (1937)

I. LANGMUIR, Proc. Roy. Soc. (London) a 170, 1 (1939)

[6] K.-H. DREXHAGE, Habilitationsschrift, Marburg 1966

M. M. ZWICK und H. KUHN, Z. Naturforsch. 17 a, 411 (1962)

K.-H. DREXHAGE, M. M. ZWICK und H. KUHN, Ber. Bunsenges. f. Phys. Chem. 67, 62 (1963)

H. KUHN et al., 2. Internat. Farbensymposium 1964, Verlag Chemie, Heidelberg

H. KUHN et al., Molec. Cryst. 2, 199 (1967)

H. KUHN, "Linus Pauling Festschrift"
Verlag W. H. Freeman und Co., San Francisco-London 1967

[7] J. SONDERMANN; Farbstoff I und Farbstoff II wurden von Dr. J. Sondermann im Institut für Physikalische Chemie der Philipps-Universität Marburg hergestellt.

[8] E. STENHAGEN, Trans. Faraday Soc. 34, 1328 (1938)

[9] F. KOHLRAUSCH, Praktische Physik, Band 2,
B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1956

[10] G. L. GAINES, jr., Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces,
Seite 281, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1966

[11] I. H. SHER und J. D. CHANLEY, Rev. Sci. Instr. 26, 266 (1955)

[12] L. WILHELMY, Ann. Physik, 119, 177 (1863)

[13] H. BÜCHER, Diplomarbeit, Marburg 1967

[14] A. MARCELIN, Oberflächenlösungen, Seite 221,
Verlag von Theodor Steinkopf, Dresden und Leipzig 1933

[15] M. FLECK, Dissertation, Marburg 1969

[16] W. WALKENHORST, Naturwiss. 34, 373 (1947)

[17] L. REIMER, Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden, 2. Auflage, Springer-Verlag, Heidelberg 1967

[18] LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, II. Band, Teil 8,
6. Auflage, Seite 99. Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg

O. S. HEAVENS, Optical Properties of Thin Films; The Physical Society, Reports on Progress in Physics, 23, 48 (1960)

W. WEISSKIRCHNER, Z. Naturf. 6 a, 509 (1951)

G. HASS, J. Opt. Soc. Amer. 39, 532 (1949)

L. HARRIS, J. Opt. Soc. Amer. 45, 27 (1955)

[19] O. S. HEAVENS, siehe [18]

[20] LANDOLT-BÖRNSTEIN, siehe [18], Seite 5

[21] H. KUHN, Classical Aspects of Energy Transfer in Molecular Systems; diese Veröffentlichung erscheint demnächst.

[22] D. MÖBIUS, Dissertation, Marburg 1965

[23] P. TILLMANN, Dissertation, Marburg 1966

[24] Leitz, Firmenschrift 51$_3$ - 5 a, Seite 14

[25] H. WOLTER, in S. FLÜGGE, Handbuch der Physik, Band XXIV, Seite 500,
Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1956

[26] H. RUSKA, Naturwissenschaft und Medizin, 4 (Nr. 17), 11 (1967)
(Hauszeitschrift der Firma C.F.Boehringer und Soehne GmbH, Mannheim)

[27] G. HASS und H. KEHLER, Kolloid-Z. 95, 26 (1941)
Kolloid-Z. 97, 27 (1941)

[28] J. VARON, J. SCHIAVO und T. P. JANUS, Rev. Sci. Instr. 38, 691 (1967)

[29] S. WERNICK, J. Elektrodepositers' Soc. 9, 163 (1933/1934)

[30] R. BRÜNING, Dissertation, Marburg 1969

[31] TILLMANN, DREIZLER, unveröffentlicht

[32] J. W. ELLIS und J. L. PANLEY, J. Coll. Sci. 19, 755 (1964)

[33] I. LANGMUIR und V. J. SCHAEFER, J. Am. Chem. Soc. 58, 284 (1936)

[34] D. E. BEISCHER, J. Phys. Chem. 57, 134 (1953)

[35] K. B. BLODGETT, J. Phys. Chem. 41, 975 (1937)

[36] H. BÜCHER, unveröffentlicht

[37] E. HAVINGA, Rec. Trav. Pays Bas 71, 72 (1952)

[38] J. WIEGAND, Dissertation, Marburg 1968

[39] H. MAYER, Physik dünner Schichten, Band 1, Seite 123,
Stuttgart 1950

[40] H. BÜCHER, O. v. ELSNER, D. MÖBIUS, P. TILLMANN und J. WIEGAND,
Z. Phys. Chem., Neue Folge, 65, 152 (1969)

Lebenslauf

Otto von Elsner, geboren am 16. Juli 1940 in
Wolfhagen-Elmarshausen, Kreis Wolfhagen, Bezirk Kassel,
28 Jahre alt.

1947 bis 1950 Volksschule in Geseke, Kreis Lippstadt,
1950/51 Humanistisches Progymnasium in Geseke,
1951 bis 1955 Humanistisches Keplergymnasium in Ulm/Donau,
1955 bis 1960 Humanistisches Friedrichsgymnasium in Kassel,
3. März 1960 Abitur am Humanistischen Friedrichsgymnasium in Kassel,
Sommer-Semester 1960 Aufnahme des Chemie-Studiums an der
Philipps-Universität Marburg/Lahn,
Sommer-Semester 1963 Diplom-Chemiker-Vorprüfung an der
Philipps-Universität Marburg/Lahn,
Sommer-Semester 1964 und Winter-Semester 1964/65 Chemiestudium
an der Technischen Hochschule München,
Sommer-Semester 1965 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
an der Philipps-Universität Marburg/Lahn,
Winter-Semester 1965 bis 31. März 1967 Diplomarbeit am Institut für
Physikalische Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn
unter der Anleitung von Prof. Dr. H. Kuhn.
Thema der Diplomarbeit: "Optische und röntgenographische
Untersuchungen zur Ermittlung der Struktur monomolekularer
Schichtsysteme"

Meine akademischen Lehrer waren
in Marburg die Professoren und Dozenten
Balli, Brehler, Bruns, Dimroth, Drawert, Drerup, Drexhage, Hellner,
Hünig, Kamke, Karlson, Kaufmann, Kirmse, Kötter, Kuhn, Mahr, Musso,
Peyerimhoff, Pfeil, Reinhardt, Schäfer, Schlosser, Schmidbaur,
M. Schmidt, Seelig, Snavely, Walcher, Winkler, Wirsing, Witt, Wolter
und Zilliken,
sowie in München die Professoren und Dozenten
Beck, Gerischer, Heinhold, Hieber, Scheibe und Weygand.